

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université

(mention Sciences)

par

José RIVERA ARANDA

1ère Thèse : Projet et réalisation d'un spectromètre de masse
à double focalisation complète de deuxième ordre
en un point. Applications.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 24 Avril 1969 devant la Commission d'Examen

MM. BERTEIN : Président

CHAPELLE :
: Examineurs
:
CHERRIER :
:

THESES
présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université
(mention Sciences)

par

José RIVERA ARANDA

1ère Thèse : Projet et réalisation d'un spectromètre de masse à
double focalisation complète de deuxième ordre en
un point. Applications.

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté.

Soutenue le 24 Avril 1969 devant la Commission d'Examen

MM.	BERTEIN	: Président
	CHAPELLE	:
	CHERRIER	: Examineurs
		:



A MES PARENTS

A CHRISTIANE

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur F. BERTEIN, Professeur à la Faculté de Sciences d'Orsay.

Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre profonde reconnaissance pour la confiance qu'il nous a accordée et pour les conseils qu'il nous a sans cesse prodigués.

Nous sommes profondément sensible à l'honneur que nous fait Monsieur le Professeur CHAPELLE d'avoir accepté, en dépit de ses lourdes charges, de faire partie de notre Jury.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance pour l'accueil qui nous a été réservé dans le Centre de Recherches de la Croix de Berny, de la Compagnie des Produits Chimiques PECHINEY-SAINT GOBAIN, où ce travail a été réalisé. Qu'il nous soit permis de remercier collectivement tous ceux qui nous en ont fait bénéficier.

Nous exprimons notre plus vive gratitude à Monsieur CHERRIER, Chef du Service de Chimie Minérale du Centre de Recherches qui, appelé aujourd'hui à d'autres tâches, n'a cessé de suivre le développement de notre travail, après en avoir créé toutes les conditions matérielles qui l'ont rendu possible.

Notre reconnaissance va aussi à Monsieur NALBANTOGLU, Chef du Laboratoire de Spectrométrie de Masse pour l'accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire. Il a su nous faire profiter de ses qualités de chercheur et les conseils qu'il nous a sans cesse prodigués ont constamment guidé nos recherches. Les fructueuses discussions qu'il nous a accordées ont eu une influence décisive sur l'orientation de notre carrière.

Je remercie avec beaucoup de plaisir mes camarades du laboratoire qui ont bien voulu discuter avec moi des nombreux problèmes soulevés par la réali-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552201_0012

sation de ce spectromètre, et plus particulièrement Monsieur ALLEGRE qui a mis à notre disposition ses connaissances en Electronique et Monsieur BESSE qui nous a été d'un inestimable secours dans le long travail de mise au point.

Monsieur PEILLET a réalisé les plans de l'appareil qui ont été exécutés par nos camarades de l'atelier de Mécanique avec une entière efficacité. Qu'ils veuillent trouver ici la preuve de notre reconnaissance.

Nous remercions nos amis du Service de Photographie pour tout le travail qu'ils ont réalisé pour nous, et plus particulièrement Monsieur JONIAUX dont nous avons beaucoup apprécié les qualités artistiques.

Nous désirons enfin adresser un souvenir reconnaissant à Monsieur CLAUDE COLIN, Attaché Scientifique de l'Ambassade de France en Espagne qui, disparu dans des circonstances tragiques, nous a fait bénéficier des fruits de toute sa culture scientifique qui nous a profondément marqué.

INDEX

	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	4
 <u>CHAPITRE I</u>	
<u>CONSIDERATIONS THEORIQUES</u>	
1. <u>PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE MASSE</u>	5
2. <u>CAUSES PRINCIPALES D'ABERRATION</u>	6
3. <u>LE PREMIER SPECTROSCOPE</u>	6
4. <u>LES SPECTROSCOPES A SIMPLE FOCALISATION</u>	7
4.1. Simple focalisation en vitesse	7
4.2. Simple focalisation en direction	8
5. <u>LES SPECTROSCOPES A DOUBLE FOCALISATION</u>	9
5.1. Action focalisatrice d'un champ électrique radial	10
5.2. Action focalisatrice et séparatrice d'un champ magnétique	14
5.3. Le principe de la double focalisation	17
5.4. Ordre de focalisation dans un spectroscope à double focalisation	19
6. <u>CARACTERISTIQUES DE NOTRE SPECTROMETRE DE MASSE</u>	
6.1. Paramètres fondamentaux	22
6.2. Grossissement latéral	25
6.3. Largeur de raie	27
6.4. Séparation de masses	27
6.5. Pouvoir de résolution théorique	28
 <u>CHAPITRE II</u>	
<u>REALISATION</u>	
1. <u>MECANIQUE</u>	
1.1. Dispositions générales du spectromètre	31
1.2. La source d'ions	32
1.3. L'analyseur électrostatique	33
1.4. Le moniteur	34
1.5. L'électroaimant	36

1.6. Le multiplicateur d'électrons	36
1.7. Les fentes réglables	37
1.8. Le logement de la source d'ions	37
1.9. Système du vide	38
1.10 Système d'introduction	40
1.11 Châssis	41
 2. <u>CIRCUITS ELECTRIQUES</u>	
2.1. Généralités	42
2.2. Alimentation régulée de la source	44
2.3. Alimentation de l'analyseur électrostatique	46
2.4. Amplification du moniteur	47
2.5. Alimentation de l'électroaimant	48
2.6. Collection et enregistrement	48
2.7. Contrôle et mesure du vide	50

CHAPITRE III

MISE AU POINT ET RESULTATS

1. <u>MISE AU POINT DE L'APPAREIL</u>	
1.1. Vide	53
1.2. Positionnement de la source et du collecteur	55
2. <u>MISE EN MARCHÉ DE L'APPAREIL</u>	
2.1. Centrage du faisceau	56
2.2. Recherche du faisceau en basse résolution	59
2.3. Réglage de l'appareil pour la haute résolution	61
3. <u>SENSIBILITE</u>	
3.1. Définition	63
3.2. Influence des paramètres de la source sur la sensibilité	63
3.3. Etalonnages	64
3.3.1. Ouverture de la fente réglable	
3.3.2. Multiplicateur d'électrons	
3.4. Résultats	68

4. POUVOIR DE RESOLUTION

4.1. Mesure de la largeur de raie	68
4.2. Mesure du pouvoir de résolution	69

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

1. <u>GENERALITES</u>	75
2. <u>IDENTIFICATION DES COMPOSANTS D'UN MELANGE PAR COMBINAISON D'UN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET D'UN SPECTROMETRE DE MASSE</u>	
2.1. Introduction	76
2.2. La chromatographie en phase gazeuse	76
2.3. Le problème de l'identification des pics en chromatographie en phase gazeuse.....	78
2.4. Le problème de l'identification des composants d'un mélange en spectrométrie de masse	79
2.5. Couplage d'un spectromètre de masse avec un chromatographe en phase gazeuse	79
2.5.1. Combinaison en direct	80
2.5.2. Capture des pics chromatographiques	81
2.6. Identification des impuretés d'un échantillon	
2.6.1. Montage expérimental	82
2.6.2. Résultats	84
3. <u>ETUDE DES PRODUITS DU DEGAZAGE D'UN ECHANTILLON</u>	94
<u>CONCLUSION</u>	97
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	98

INTRODUCTION

Le spectroscope de masse est un appareil qui sépare les ions selon leur quotient masse/charge en utilisant les propriétés des champs électriques et magnétiques.

La spectroscopie de masses est devenue actuellement une technique d'analyse utilisée par les branches les plus diverses de la Science.

Depuis l'année 1907 où J.J. THOMSON construisit son appareil, un long chemin a été parcouru. Les études théoriques en optique ionique, enrichies de résultats empiriques obtenus, ont permis d'arriver à la construction de spectrosopes où les possibilités de séparation de masses voisines semblent seulement limitées par les dimensions de l'appareil et par les soins apportés à la réalisation pratique des différentes parties qui le constituent.

Notre travail a été celui de calculer et de construire un petit spectromètre de masse à double focalisation qui aurait, néanmoins, un pouvoir de résolution plus grand que celui des grands spectromètres à simple focalisation.

Pour pouvoir situer notre tentative dans le cadre des travaux actuels, il est convenable de faire une brève revue de l'évolution de la spectrographie de masse jusqu'à nos jours et de la terminologie que nous allons employer.

C H A P I T R E I

1 - PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE DE MASSE

Les différentes étapes qui constituent une analyse en spectrométrie de masse peuvent être résumées comme suit :

- a) - Ionisation de l'échantillon à analyser.
- b) - Accélération des ions et collimation pour former un faisceau d'ions.
- c) - Séparation des masses et focalisation sur la fente du collecteur.
- d) - Collection et enregistrement.
- e) - Interprétation des résultats.

Le moyen le plus souvent utilisé comme mode de séparation en spectrométrie de masse est le secteur magnétique. Les ions de différentes masses traversent un champ magnétique uniforme et suivent des trajectoires circulaires. Le rayon R est donné par la formule :

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 M V}{e}}$$

pour un ion de masse M et charge e , accéléré par la tension V et traversant un champ magnétique d'induction B . (toutes ces grandeurs en unités MKS).

Il existe plusieurs types d'appareils qui utilisent d'autres moyens de séparation que celui indiqué (temps de vol, omégatron, radiofréquence, etc...).

Il s'agit donc d'obtenir une image au collecteur la plus fine possible d'un objet constitué par la fente de la source d'ions. C'est de la finesse de cette image que vont dépendre les possibilités d'un spectromètre.

.../...

2 - CAUSES PRINCIPALES D'ABERRATION

Il existe divers phénomènes qui contribuent à la détérioration de la finesse du faisceau d'ions à la collection.

Les deux plus importants proviennent des opérations d'ionisation et accélération; il s'agit de la dispersion en vitesse et de la dispersion en direction du faisceau à la sortie de la fente de la source d'ions.

Ces dispersions se trouvent à l'origine du système de classification des spectrographes en :

- a) spectrographes à simple focalisation, qui corrigent l'une ou l'autre de ces aberrations.
- b) spectrographes à double focalisation, qui corrigent les deux.

3 - LE PREMIER SPECTROSCOPE

Le premier spectroscope de masse fut construit par THOMSON au début de ce siècle (1), (2).

Les ions provenant d'une décharge électrique en atmosphère gazeuse arrivaient dans une région où leur étaient appliqués simultanément un champ électrique et un champ magnétique parallèles.

Après avoir subi une déflexion, ces ions arrivaient sur un écran fluorescent sur lequel ils se disposaient selon leur relation masse/charge.

THOMSON montra de cette façon, et pour la première fois, l'existence d'isotopes dans les éléments stables (Ne_{20} et Ne_{22}).

.../...

4 - LES SPECTROSCOPES A SIMPLE FOCALISATION

4.1.- Simple focalisation en vitesse

La méthode des paraboles de THOMSON fut rapidement dépassée par ASTON en 1919 (3) (4).

La déflexion du faisceau d'ions était effectuée en deux étapes, d'abord par un champ électrique, ensuite par un champ magnétique.

La réception s'effectuait sur une plaque photographique.

Les ions de même rapport masse/charge entraient dans l'analyseur avec des vitesses très différentes et suivaient des trajectoires très différentes. Malgré ce fait ils convergeaient finalement sur la surface de la plaque photographique et formaient une image ponctuelle. Cette action est appelée focalisation en vitesse.

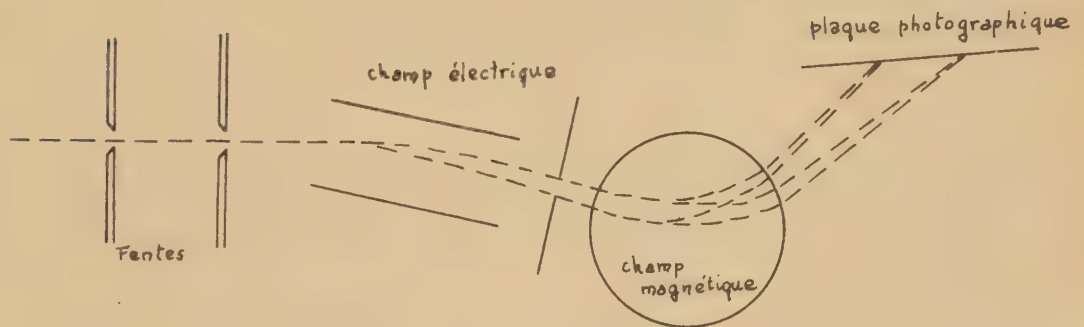


figure 1

Le spectromètre d'ASTON avait un pouvoir de résolution de 130, c'est-à-dire qu'il pouvait séparer les masses 130 et 131. Il a permis d'effectuer une recherche systématique des isotopes de 50 éléments légers.

.../...

Des versions améliorées furent construites par ASTON (4 bis) et par COSTA (4 bis 1), qui purent ainsi en augmenter les dimensions de l'analyseur et, à l'aide de fentes plus fines, arriver à un pouvoir de résolution de 2000.

4.2.- Spectromètres à simple focalisation en direction

À l'époque du premier spectrographe d'ASTON, DEMPSTER (5), construisit le premier spectromètre (à collection électrique), dans lequel les ions subissent une déflexion de 180° dans un champ magnétique, après avoir été accélérés par un champ électrique.

DEMPSTER a été le premier à introduire les propriétés de focalisation en direction, facteur très important permettant l'utilisation de faisceaux d'ions plus ouverts et de fentes plus larges, d'où découle une plus grande sensibilité.

La plupart des premiers travaux ont été réalisés avec des sources d'ions monoénergétiques et analyseurs de 180° .

NIER (7) introduisit en 1940 le secteur magnétique, dont plusieurs valeurs d'angles ont été utilisés par différents auteurs.

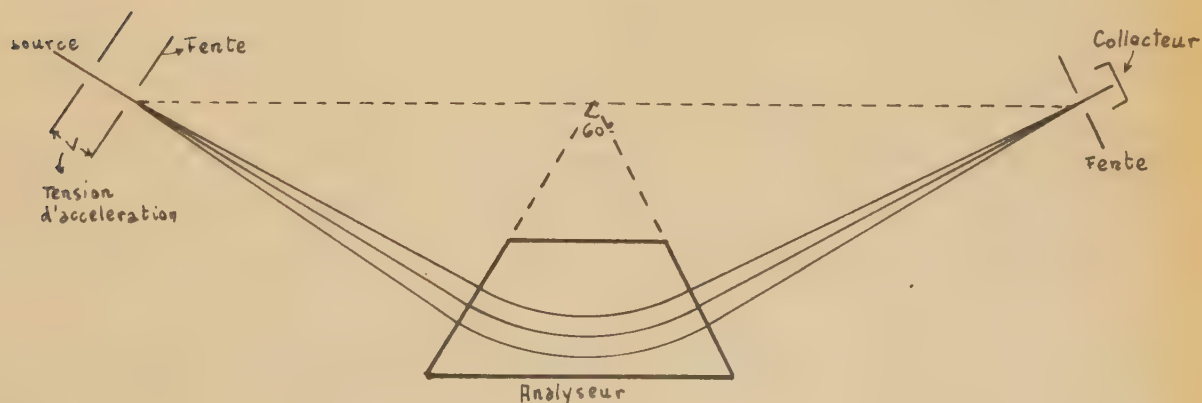


figure 2

Une version récente en a été construite par NIER et publiée en 1947 (8). Citons notamment les articles de GRAHAM, HARNESSE et THODE (9) et PELKOWITCH (10) relatifs à la construction de spectromètres à secteur; la plupart des appareils à simple focalisation commercialisés s'y rattachant.

Il faut remarquer qu'à résultats égaux l'aimant d'un spectromètre à secteur est plus compact que celui de 180° , et que dans le cas d'un électroaimant une alimentation stabilisée moins puissante est suffisante.

En pratique la limite du pouvoir de résolution d'un spectromètre de masse de dimensions moyennes, focalisant seulement en direction, se situe aux alentours de 1500 (11). Ce pouvoir de résolution suffit à la plupart des applications.

5 - SPECTROSCOPES A DOUBLE FOCALISATION

La notion de pouvoir de résolution est très importante en spectroscopie de masse.

Un spectromètre à simple focalisation dont le pouvoir de résolution est de l'ordre de 400 (11) ne peut, en effet, distinguer que des ions dont les masses diffèrent d'un entier. Il ne peut donc distinguer des ions de même masse nominale et de composition atomique différente tels que N_2^+ , $C_2H_4^+$, Si^+ , CO^+ Il faudrait donc, pour ce faire, disposer d'appareils plus poussés.

Pendant longtemps on a cherché à incorporer sur un seul appareil la focalisation en vitesse et celle en direction. Les premiers travaux théoriques rendant possible la construction des premiers spectroscopes à double focalisation datent de 1930.

Tous les spectroscopes à double focalisation emploient des combinaisons de champs électriques et de champs magnétiques; en général, un champ électrique et un champ magnétique en "tandem".

.../...

Nous allons rappeler, avec quelques détails, les propriétés focalisatrices sur un faisceau d'ions qui les traverse, de chacun de ces champs pris séparément.

5.1 - Action focalisatrice d'un champ électrique radial

Soit un ion entrant perpendiculairement dans un champ électrique radial; il décrit une trajectoire circulaire à la condition de posséder l'énergie correcte pour obtenir l'équilibre entre la force centrifuge et la force que le champ électrique exerce sur lui.

Considérons d'autres ions entrant dans le même champ et au même point avec des énergies peu différentes ou suivant des directions légèrement inclinées sur la normale. Leurs trajectoires sont très proches de celle circulaire précédente et font apparaître une focalisation.

Leur étude se fonde sur l'intégration des équations générales du mouvement d'une particule chargée (de masse M et de charge e) dans un champ électrique quelconque en coordonnées cylindriques polaires (ρ, φ, z) :

$$\left. \begin{aligned} M (\ddot{\rho} - \rho \dot{\varphi}^2) &= e E_r \\ M (2\dot{\rho}\dot{\varphi} + \rho\ddot{\varphi}) &= e E_\varphi \\ M \ddot{z} &= e E_z \end{aligned} \right\} [5.1]$$

Dans le cas d'un champ électrique radial, avec le système de coordonnées indiqué sur la figure 3 (l'axe Z est perpendiculaire au plan XY) :

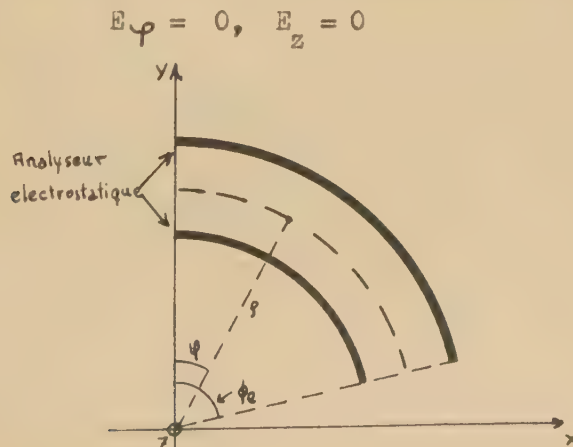


figure 3

Un point P_1 (figure 3 bis) à une distance l'_e de l'entrée du champ électrique fournit une image P_2 de P_1 à une distance l''_e de la sortie de ce champ.

Cette distance peut être exprimée en fonction de l'_e et des paramètres du champ électrique.

Si on néglige le mouvement axial (suivant l'axe Z) et moyennant des approximations du premier ordre on obtient (12) :

$$l''_e = \frac{a_e^2/2 + (l'_e a_e/\sqrt{2}) \cot \sqrt{2} \phi_e}{l'_e - (a_e/\sqrt{2}) \cot \sqrt{2} \phi_e} \quad [5.2]$$

Sur la figure 3 bis on voit le rayon central P_1ABP_2 qui suit la trajectoire AB de rayon moyen a_e . Les ions sortant du point P_1 et formant un angle α'_e avec la normale n' à l'entrée du champ électrique suivent une trajectoire CD et sortent du champ en formant un angle α''_e avec la normale n'' à la sortie.



figure 3 bis

Pour un faisceau incident parallèle on fait $l'_e \rightarrow \infty$ dans [5.2] et on obtient :

$$g_e = \frac{a_e}{\sqrt{2}} \cot \sqrt{2} \phi_e \quad [5.3]$$

Si on porte [5.3] dans [5.2], cette dernière équation peut s'écrire :

$$\frac{a_e^2}{2 \sin^2 \sqrt{2} \phi_e} = (l'_e - g_e) (l''_e - g_e)$$

Par analogie avec l'équation correspondante des lentilles minces en Optique Géométrique, nous appellerons distance focale de l'analyseur électrostatique l'expression :

$$f_e = \frac{a_e}{\sqrt{2} \sin \sqrt{2} \phi_2} \quad [5.4]$$

et l'on obtient :

$$f_e^2 = (l'_e - g_e) (l''_e - g_e) \quad [5.5]$$

formule qui exprime l'action focalisatrice de l'analyseur électrostatique.

Un champ radial électrostatique effectue une focalisation en direction du premier ordre pour les ions sortant de la source avec une petite divergence angulaire.

Un calcul pour des ions présentant une petite dispersion énergétique montre que le champ augmente cette dispersion (12).

On peut aussi s'assurer (13) qu'il n'y a pas de sélection de masses.

.../...

Nous allons présenter deux constantes importantes que nous utiliserons plus tard, à savoir, le grossissement latéral G_e et le coefficient de dispersion en vitesse K_e'' .

Un objet de longueur b_e' situé au point P_1 de la figure 3 bis donnera une image de longueur b_e'' au point P_2 ; le grossissement G_e est :

$$G_e = \frac{b_e''}{b_e'} = - \frac{f_e}{l_e' - g_e} \quad [5.6]$$

Soit v_0 la vitesse d'équilibre entre la force centrifuge et la force exercée sur l'ion par le champ électrique, cet ion décrira une trajectoire circulaire. Un autre ion possédant une vitesse $v = v_0 (1 + \beta)$, décrira une trajectoire différente, déplacée par rapport à la trajectoire circulaire précédente (figure 3 bis 2).

Le déplacement latéral, défini par la distance entre les deux trajectoires mesurée perpendiculairement à la trajectoire v_0 , et à la distance l_e'' de la sortie de l'analyseur électrostatique est donné par l'expression :

$$\text{Déplacement latéral} = K_e'' \cdot \beta$$

$$\text{avec : } K_e'' = a_e \left(1 + \frac{f_e}{l_e' - g_e} \right) \quad [5.7]$$

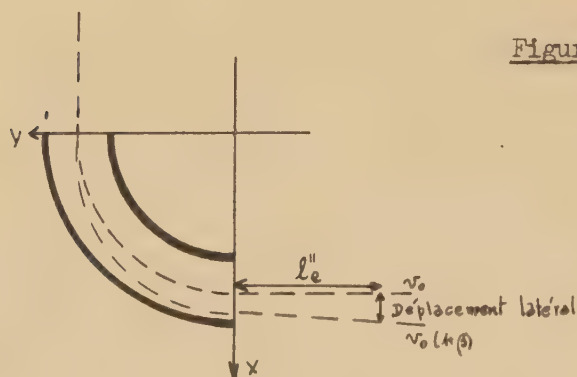


Figure 3 bis 2

.../...

5.2 - Action focalisatrice et séparatrice d'un champ magnétique

Déjà en 1918, DEMPSTER utilisa les propriétés d'un champ magnétique; ce n'est qu'en 1934 qu'une analyse générale de ces propriétés a été publiée par HERZOG (14). En même temps BARBER (15) et STEPHENS (16) publièrent des travaux sur les propriétés de focalisation des secteurs magnétiques.

HERZOG a donné l'expression mathématique de l'action de focalisation de premier ordre, d'un champ magnétique quelconque sur un faisceau divergent.

Considérons sur la figure 4, un faisceau divergent issu de O (objet) focalisé en un point I (image).

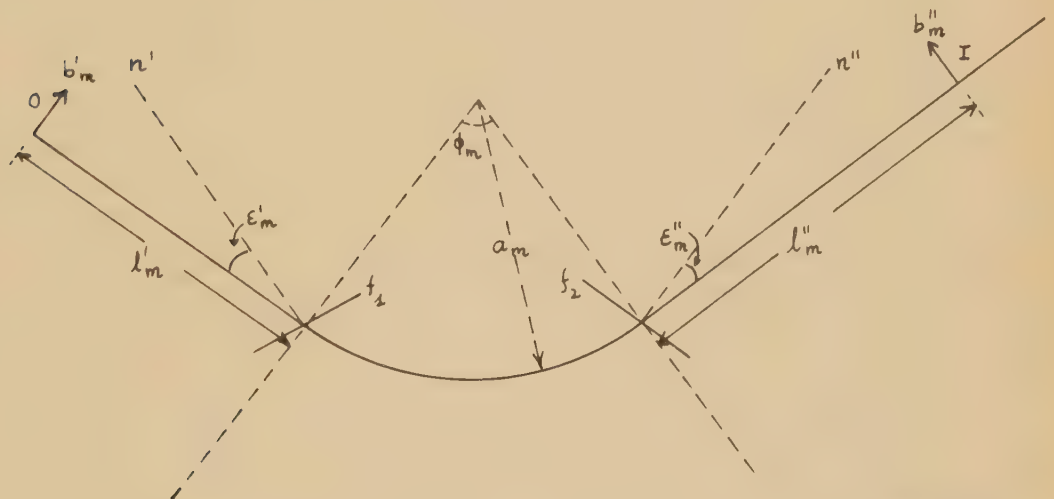


figure 4

- ϕ_m = angle du secteur magnétique
- a_m = rayon de la trajectoire circulaire
- f_1 = surface d'entrée dans le champ magnétique
- f_2 = surface de sortie du champ magnétique
- n' = normale à f_1 au point d'entrée

- n'' = normale à f_2 au point de sortie
 ξ'_m = angle formé par le rayon et n'
 ξ''_m = angle formé par le rayon et n''
 b'_m = longueur de l'objet
 b''_m = longueur de l'image
 l'_m = distance entre l'objet et la surface d'entrée
 l''_m = distance entre l'image et la surface de sortie

Si le champ magnétique est uniforme, avec des surfaces d'entrée et de sortie planes, on peut trouver un ensemble d'équations analogues à celles du champ électrique radial (12) :

$$f_m^2 = (l'_m - g'_m) (l''_m - g''_m) \quad [5.8]$$

avec :

$$f_m = \frac{a_m \cos \xi'_m \cos \xi''_m}{\sin(\phi_m - \xi'_m - \xi''_m)} \quad [5.9]$$

$$g'_m = \frac{a_m \cos \xi'_m \cos (\phi_m - \xi''_m)}{\sin (\phi_m - \xi'_m - \xi''_m)} \quad [5.10]$$

$$g''_m = \frac{a_m \cos \xi''_m \cos (\phi_m - \xi'_m)}{\sin (\phi_m - \xi'_m - \xi''_m)} \quad [5.11]$$

La même analogie optique s'établit ici entre le champ magnétique et une lentille mince; elle peut, en outre, être poursuivie en disant que le champ magnétique se comporte pour les ions comme un prisme pour la lumière.

Nous donnerons, ici, comme nous l'avons fait pour le champ électrique, le grossissement latéral et le coefficient de dispersion en vitesse.

.../...

La longueur b_m'' de l'image (figure 4) est selon (15) :

$$b_m'' = -b_m' \times \frac{f_m}{l_m' - g_m'}$$

et le grossissement latéral :

$$G_m = \frac{b_m''}{b_m'} = - \frac{f_m}{l_m' - g_m'} \quad [5.12]$$

La définition du coefficient de dispersion en vitesse K_m'' est analogue à celle de K_e'' (§ 5.1). Le coefficient K_m'' donne le déplacement latéral ou distance entre deux trajectoires correspondantes à des ions de vitesses v_0 et $v = v_0 (1 + \beta)$ mesurée perpendiculairement à la trajectoire v_0 et à la distance l_m'' de la sortie du champ magnétique (figure 4 bis).

Le déplacement latéral s'exprime par :

$$\text{Déplacement latéral} = K_m'' \cdot \beta \quad [5.12 \text{ bis}]$$

avec :

$$K_m'' = a_m \left(1 + \frac{f_m}{l_m' - g_m'} \right) \quad \text{Si } \mathcal{E}_m' = \mathcal{E}_m'' = 0$$

$$g_m' = g_m'' = g_m \quad [5.13]$$

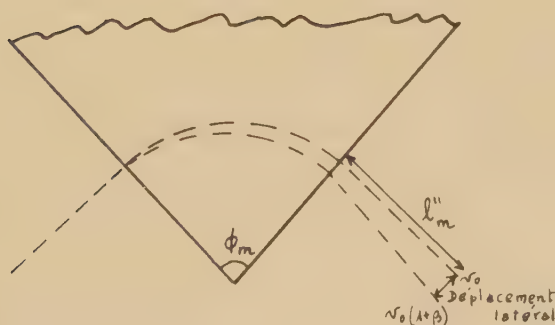


figure 4 bis

.../...

5.3 - Le principe de la double focalisation

Nous venons de voir à § 5.1 et § 5.2 que le champ électrostatique radial et le champ magnétique possèdent, séparément, la propriété de focaliser des faisceaux d'ions de même masse M_0 , légèrement divergents. C'est la propriété de focalisation en direction.

On peut imaginer l'association d'un champ électrique et d'un champ magnétique en tandem. La figure 5 représente un faisceau d'ions, de masses M_0 et même vitesse, légèrement divergent.

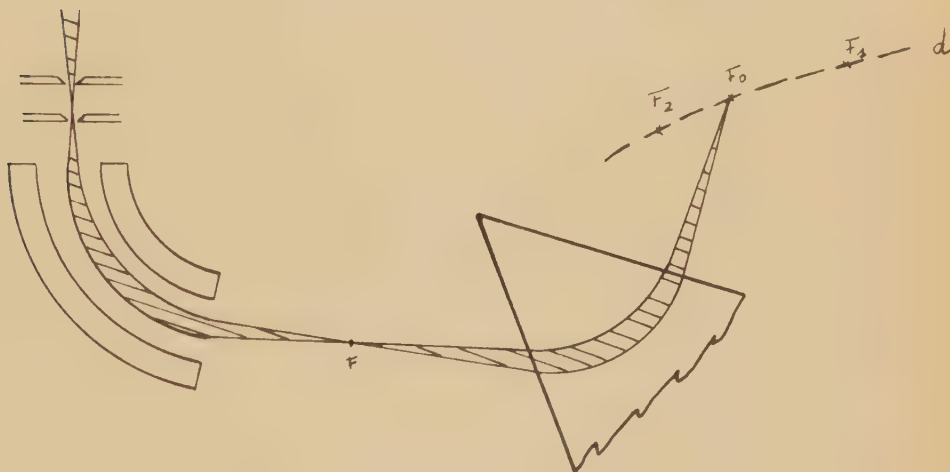


figure 5

Le point de focalisation en direction du champ électrique (F) joue le rôle d'objet pour le champ magnétique, lequel en donne une image en F_0 . Des faisceaux de même angle, mais formés par des ions de masses M_1 , M_2 sont focalisés en d'autres points F_1 , F_2

Le lieu géométrique de ces points s'appelle courbe de focalisation en direction (d).

.../...

Nous allons maintenant considérer le phénomène de la dispersion en vitesse.

Aussi bien le champ électrostatique radial que le champ magnétique produisent une dispersion sur les faisceaux d'ions de vitesses différentes.

La figure 6 représente un faisceau d'ions de masse M_0 , de même direction, mais présentant des vitesses différentes.

A la sortie du champ électrostatique ce faisceau est divergent, et pour le champ magnétique semble venir d'un point P. Il est focalisé par ce dernier champ en un point P_0 . C'est la focalisation en vitesse.



Figure 6

Des ions de différentes masses $M_1, M_2 \dots$ sont ainsi focalisés en différents points $P_1, P_2 \dots$

Le lieu géométrique de ces points $P_0, P_1, P_2 \dots$ s'appelle courbe de focalisation en vitesse (v).

En général les courbes v et d sont différentes mais on peut obtenir une disposition des champs telle qu'il existe une intersection ou encore une superposition des deux courbes. La double focalisation en direction et en vitesse a lieu aux points correspondants.

5.4 - Ordre de focalisation dans un spectroscope à double focalisation

Dans ce qui précède nous avons considéré des faisceaux d'ions présentant une petite dispersion en direction. Les formules que nous avons ainsi considérées et qui traduisent les propriétés focalisatrices du champ électrostatique radial et du champ magnétique homogène, [5.2] et [5.8], ne sont que des approximations de premier ordre. Les termes de deuxième ordre et supérieurs sont suffisamment petits pour pouvoir être négligés; mais pour qu'il en soit ainsi, le faisceau doit être fortement diaphragmé.

Il en résulte malheureusement une perte importante de sensibilité.

Pour pouvoir travailler avec des fentes assez ouvertes sans perdre la résolution, il est donc nécessaire de corriger les aberrations de deuxième ordre.

Considérons un faisceau d'ions sortant du point objet du champ électrique. Soit α_e la dispersion en direction d'un rayon (angle formé par le rayon considéré et le rayon moyen); soit β la dispersion en vitesse (les vitesses des ions étant comprises entre v_0 et $v_0 (1+\beta)$). Le déplacement latéral de ce rayon (avec dispersions α_e et β), par rapport au rayon

moyen, mesuré à une distance l''_m de la sortie du champ magnétique, peut être exprimé par un développement en série : (*)

$$[5.16] \quad y_B = a_m (B_1 \alpha_e + B_2 \beta + B_{11} \alpha_e^2 + B_{12} \alpha_e \beta + B_{22} \beta^2) + \text{termes d'ordre supérieur}$$

où a_m est le rayon de la trajectoire moyenne dans l'analyseur magnétique.

Ce n'est qu'en 1953 qu'apparaissent les premiers travaux théoriques de JOHNSON et NIER (17) qui ont rendu possible la construction d'un spectroscope à double focalisation avec focalisation en direction de deuxième ordre.

Dans leur publication, ces auteurs établissent une équation du type :

$$y_B = A \alpha + B \beta + C \alpha^2$$

et calculent A, B et C en fonction des paramètres du spectroscope (figure 7):

l'_e = distance entre l'objet et l'entrée dans le champ électrostatique.

l''_e = distance entre la sortie du champ électrique et l'image du champ électrostatique.

l'_m = distance entre l'image formée par le champ électrique et l'entrée dans le champ magnétique.

l''_m = distance entre la sortie du champ magnétique et l'image formée par le champ magnétique.

ϕ_e = angle du champ électrique.

ϕ_m = angle du champ magnétique.

(**) ξ'_m = angle du rayon avec la normale à l'entrée du champ magnétique.

(**) ξ''_m = angle du rayon moyen avec la normale à la sortie du champ magnétique.

$$\Delta = l''_e + l'_m$$

Les expressions de A, B et C sont très longues et peuvent être trouvées dans l'article cité (17).

(*) Les coefficients peuvent être calculés pour le cas général d'un champ électrique radial et d'un champ magnétique homogène en "tandem".

(**) Sur la figure 7, cet angle est nul.

Pour tous les systèmes de valeurs de $l'_e, \Delta, l''_m, \phi_e, \phi_m, \xi'_m$, et ξ''_m qui annulent les trois coefficients A, B et C, nous aurons double focalisation de premier ordre en vitesse ($B = 0$) et de deuxième ordre en direction ($A = 0, C = 0$), JOHNSON et NIER considèrent que les termes en β^2 et en $\alpha\beta$, ainsi que ceux des ordres supérieurs sont suffisamment petits pour pouvoir être négligés.

Quelques années plus tard NIER constate (18) que le principal facteur limitatif dans son spectroscope est le facteur $\alpha\beta$ non corrigé dans sa théorie et que le terme en β^2 semble avoir une incidence moins importante dans les aberrations à la collection.

HINTENBERGER et KÖNIG publient en 1957 un travail "sur les défauts des images dans les spectromètres de masse et spectrographes de masse à double focalisation" (19). Ils calculent les expressions des coefficients d'erreurs B_{11}, B_{12} ^{et B_{22}} de [5.16], pour les appareils composés d'un champ électrostatique radial et d'un champ magnétique homogène en tandem. Ils définissent les conditions pour la correction de ces défauts d'images dans les deux cas de déflexion, des mêmes sens et des sens contraires (dans notre cas, nous nous intéresserons seulement à la déflexion dans le même sens).

Si on choisit les variables de façon que les équations $B_1 = 0, B_2 = 0$ soient satisfaites, on obtient une double focalisation du premier ordre. Si, en plus, par sélection appropriée des variables on obtient $B_{11} = 0$, nous sommes dans le cas de correction du deuxième ordre de l'erreur de direction, pour $B_{22} = 0$ on corrige l'aberration qui dépend de la vitesse. Pour obtenir une double focalisation complète du deuxième ordre, l'ensemble des cinq équations :

$$B_1 = 0 \quad B_2 = 0 \quad B_{11} = 0 \quad B_{12} = 0 \quad B_{22} = 0$$

doivent être satisfaites et on arrive à un système de cinq équations à huit inconnues :

$$\phi_m, \xi'_m, \xi''_m, \sqrt{2} \phi_e, \frac{a_e}{a_m}, \frac{l'_e}{a_m}, \frac{\Delta}{a_m}, \frac{l''_m}{a_m}$$

.../...

Trois de ces inconnues peuvent être choisies arbitrairement; les cinq autres peuvent être exprimées comme fonctions de ces trois paramètres.

HERZOG (20) a utilisé un champ électrostatique sphérique pour corriger les aberrations axiales (suivant l'axe Z, § 5.1) dans l'analyseur électrostatique et EWALD (21) utilise les propriétés focalisatrices du champ électrostatique toroïdal (22), mais les difficultés mécaniques pour la réalisation d'un tel analyseur ne semblent pas justifier, dans notre cas, ces avantages sur le champ électrostatique radial.

6 - CARACTERISTIQUES DE NOTRE SPECTROMETRE DE MASSE

6.1 - Paramètres fondamentaux

Selon les considérations théoriques de HINTENBERGER et KÖNIG il est possible de construire un spectromètre de masse à double focalisation complète de deuxième ordre en un point.

Puisqu'il existe une quantité infinie de solutions possibles du système de cinq équations mentionné antérieurement, pour le choix de nos paramètres arbitraires, nous avons pris la précaution de satisfaire aux conditions suivantes :

- . 1) Toutes les quantités doivent être réelles et les angles des champs électrostatiques et magnétiques positifs.
- . 2) Les distances objet et image pour l'analyseur électrostatique doivent être positives et plus grandes que zéro.
- . 3) L'image finale doit être en dehors de tout champ électrique ou magnétique pour pouvoir positionner la fente et le système de collection.

.../...

- . 4) La source d'ions doit être suffisamment éloignée de l'analyseur électrostatique de sorte que, si nous utilisons un aimant permanent pour focaliser le faisceau d'électrons, il n'y ait pas d'interaction entre les deux champs.
- . 5) Le secteur du champ magnétique doit être raisonnablement petit pour que l'électroaimant ne soit pas trop cher.

Nous avons choisi d'une façon arbitraire un rayon de la trajectoire moyenne dans le secteur magnétique $a_m = 8$ cm et les angles ξ'_m et ξ''_m nuls. Le tableau ci-après représente l'ensemble de valeurs des paramètres du spectromètre :

a_e cm.	ϕ_e	l'_e cm.	l''_e cm.	a_m cm.	ϕ_m	l'_m cm.	l''_m cm.	ξ'_m	ξ''_m
10,2096	84° 30' 36"	3,8144	5,4151	8,-	55°	22,0761	11,3912	0	0

Les valeurs de ce tableau ont été calculées en utilisant les résultats de HINTENBERGER et KÖNIG (19).

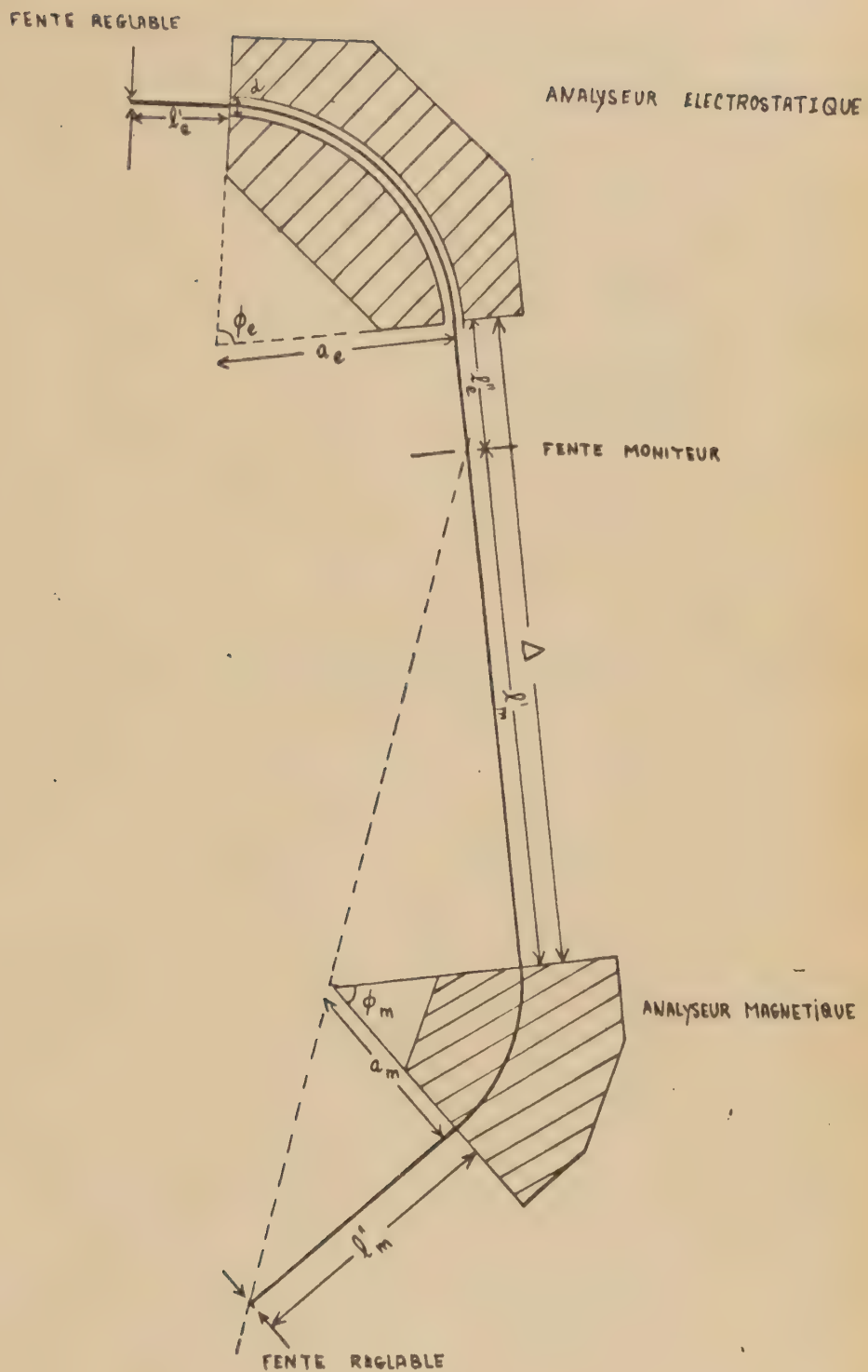
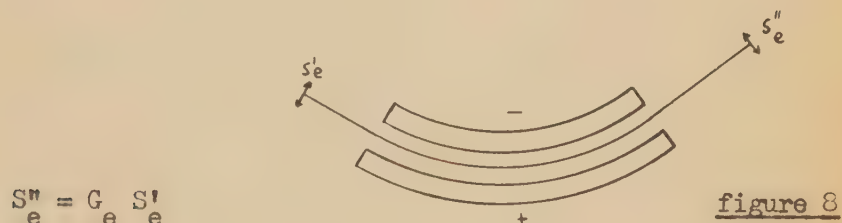


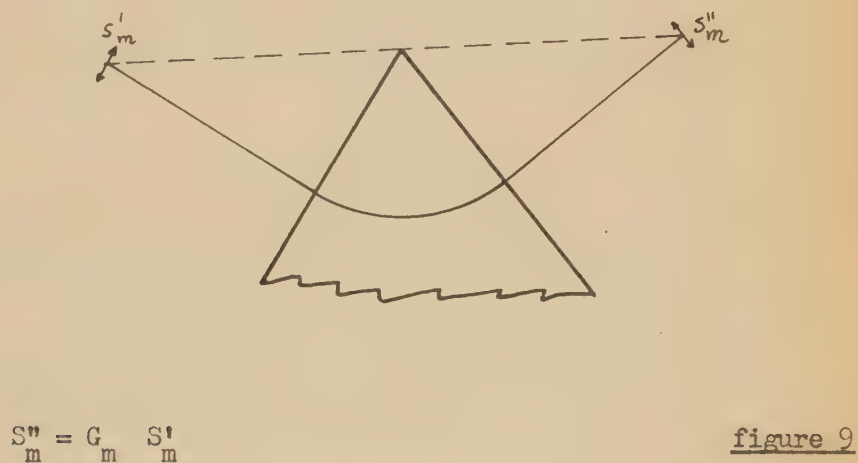
figure 7.

6.2 - Grossissement latéral

La formule [5.6] donne le grossissement latéral G_e de l'analyseur électrostatique (figure 8). Si la largeur de la fente d'entrée est S'_e nous obtiendrons une image :



La formule [5.12] donne le grossissement latéral G_m de l'analyseur magnétique et un objet S'_m fournira une image :



.../...

Dans le cas d'un champ électrique et d'un champ magnétique en tandem, l'image du champ électrique est l'objet du champ magnétique, nous avons :

$$S_e'' = S_m' \quad \text{et} \quad S_m'' = G_e \cdot G_m \cdot S_e'$$

Et le grossissement latéral total est :

$$A_L = G_e \cdot G_m$$

Valeurs numériques :

$f_e = 7,9833$	$G_e = - 1,1054$
$g_e = - 3,4080$	$G_m = - 0,5928$
$l_e'' = 5,4162$	$A_L = 0,6553$

Remarquons que A_L peut être calculé d'une autre manière. En effet, pour obtenir la double focalisation, les dispersions en vitesse du champ électrique et du champ magnétique doivent être compensées, cela est exprimé par la condition $K_m'' = K_e'$, nécessaire (non suffisante) pour avoir la double focalisation. On peut montrer que le grossissement latéral peut être écrit :

$$A_L = \frac{K_m''}{K_e'}$$

où K_m'' est le coefficient de dispersion en vitesse du champ magnétique [5.13] et K_e' le coefficient de dispersion en vitesse du champ électrique supposant que les rayons suivent le chemin inverse (principe de la réversibilité des trajectoires) et obtenue en changeant l_e' par l_e'' à [5.7]

Valeurs numériques :

$K_m'' = 12,7425$	$A_L = 0,6553$
$K_e' = 19,4462$	

.../...

6.3 - Largeur de raie

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un spectromètre de masse sera la finesse de l'image qui peut être obtenue à partir d'un objet donné (largeur de la fente d'entrée) :

L'expression en est donnée par :

$$S''_m = G_e \cdot G_m \cdot S'_e = \frac{K''_m}{K'_e} S'_e \quad [6.1]$$

Si la largeur de raie est très petite, la difficulté dans un spectromètre sera de fabriquer une fente de collection suffisamment bonne pour pouvoir exploiter cette finesse. Cette difficulté n'existe pas dans les spectrographes puisque la collection s'effectue sur une plaque photographique.

Nous avons considéré jusqu'ici les effets des dispersions en énergie et en direction sur l'image formée dans un spectromètre de masse.

Dans le cas d'une correction au deuxième ordre des dispersions en vitesse β et en direction α , et dans le cas particulier de notre appareil, compte tenu des valeurs de K''_m et K'_e (§ 6.2), cette formule devient :

$$S''_m = 0,6553 S'_e$$

6.4 - Séparation de masses

Nous avons défini au § 5.2 le coefficient de dispersion en vitesse K''_m . Nous avons dit que les ions de vitesses différentes subissent un déplacement latéral donné par [5.12 bis] .

Si nous considérons des ions de masses différentes M_0 et $M_0 (1+\gamma)$ et de même énergie, ces ions auront des vitesses différentes; à la sortie de l'analyseur magnétique ils seront donc séparés et le déplacement latéral,

.../...

mesuré à la distance l_m'' de la sortie du champ magnétique, est donné par [5.12 bis] .

La condition de même énergie et masses différentes s'exprime par $2\beta + \gamma = 0$ et le déplacement latéral, que nous appellerons dispersion de masses peut s'écrire :

$$\text{Dispersion de masses} = \frac{K_m'' \cdot \gamma}{2} \quad [6.2]$$

la dispersion de masses dépend linéairement de la masse seulement si $\gamma \ll 1$.

On définit le coefficient de dispersion de masses D en prenant à [6.2] $\gamma = 0,01$, c'est-à-dire pour 1 % de différence de masse :

$$D = \frac{1}{200} K_m''$$

ce coefficient dépend uniquement des paramètres de l'analyseur magnétique.

Dans le cas particulier de notre appareil nous avons :

$$D = 0,0637 \text{ cm.}$$

6.5 - Pouvoir de résolution théorique

Le pouvoir de résolution d'un spectromètre de masse exprime la capacité de l'appareil de donner des images séparées à la réception correspondantes à des faisceaux constitués par des ions de masses différentes.

Deux phénomènes antagonistes définissent le pouvoir de résolution d'un spectromètre.

D'une part, la dispersion de masses donne la distance d qui sépare deux images correspondantes à des ions de masses différentes.

D'autre part, la largeur de raie S_m'' donnera la distance minimale en-dessous de laquelle les images ne sont plus séparées (voir figure 10).

.../...

La condition nécessaire pour la séparation s'exprime par :

$$d(\gamma) \geq S_m''$$

c'est-à-dire la séparation d entre les deux images doit être plus grande ou égale que la largeur de raie.

Nous allons maintenant établir le pouvoir de résolution théorique $\frac{M}{\Delta M}$ pour un appareil à double focalisation.

Comme $\gamma = \frac{\Delta M}{M}$, nous pouvons écrire, compte tenu de [6.2]

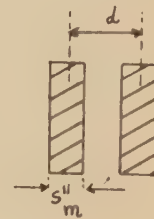


figure 10

$$\frac{\Delta M}{M} \geq \frac{2 S_m''}{K_m''}$$

et avec [6.1] on a :

$$\frac{\Delta M}{M} \geq \frac{2 S_e'}{K_e'}$$

On donne normalement l'inverse et pour la limite de séparation nous avons :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{K_e'}{2 S_e'}$$

Avec les formules [5.7] et [5.2] cette équation peut encore s'écrire :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{a_e}{2 S_e'} \left(1 + \frac{l_e' - g_e}{f_e} \right)$$

.../...

On peut remarquer que le pouvoir de résolution théorique d'un spectromètre de masse dépend seulement des constantes de l'analyseur électrostatique et de la fente d'entrée S'_e et augmente linéairement avec a_e .

Dans le cas particulier de notre appareil corrigé au deuxième ordre, cette formule donne les valeurs numériques suivantes :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{9,7225}{S'_e} \quad \text{et pour } S'_e = 25 \mu \quad \frac{M}{\Delta M} = 3889$$

CHAPITRE II

GENERALITES

Dans un spectromètre de masse à double focalisation le processus d'analyse d'un échantillon peut se diviser en quatre étapes principales :

1. Ionisation de l'échantillon à analyser et accélération des ions.
2. Focalisation par l'analyseur électrostatique.
3. Séparation de masses dans l'analyseur magnétique et focalisation dans la fente du collecteur.
4. Réception et enregistrement.

Nous décrirons les différents éléments du spectromètre dans le même ordre qu'ils sont traversés par les ions analysés.

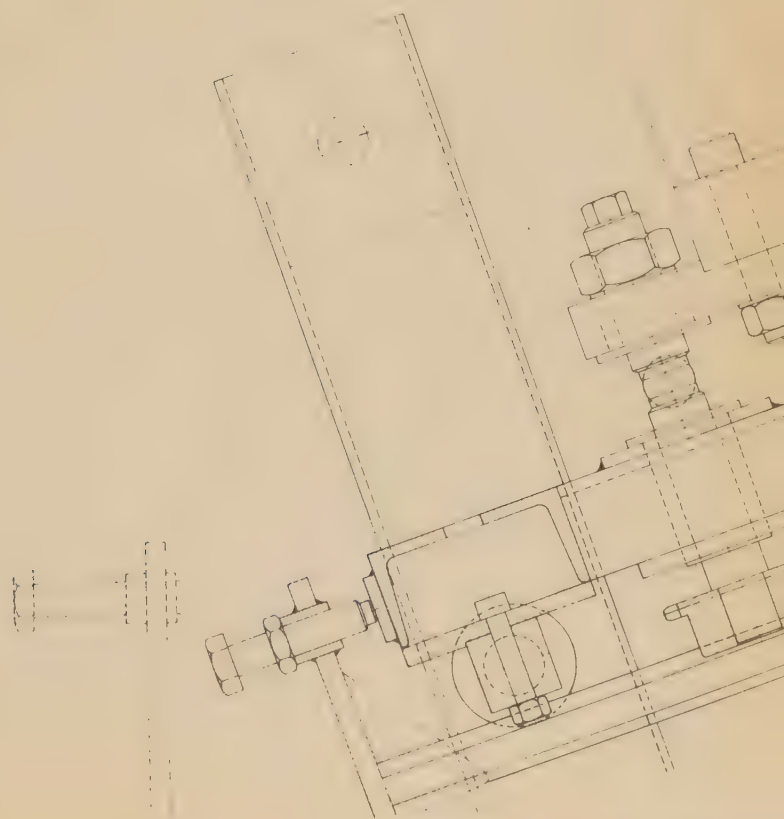
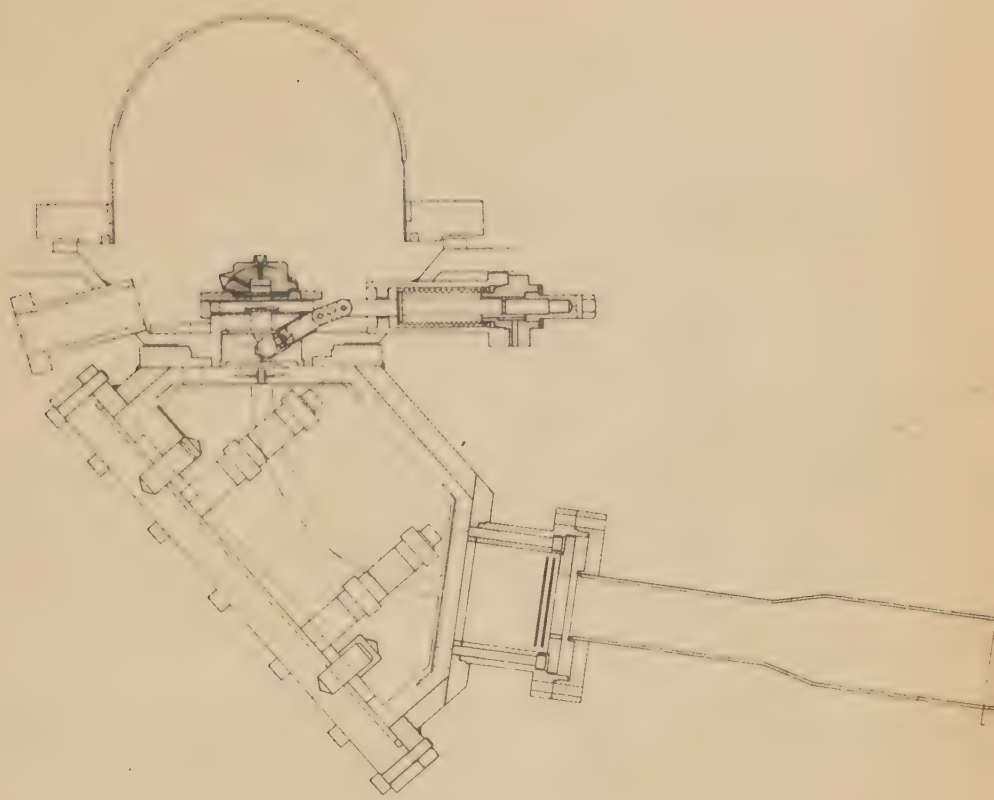
Nous séparons, par ailleurs, dans la description, les éléments de construction et les circuits électriques.

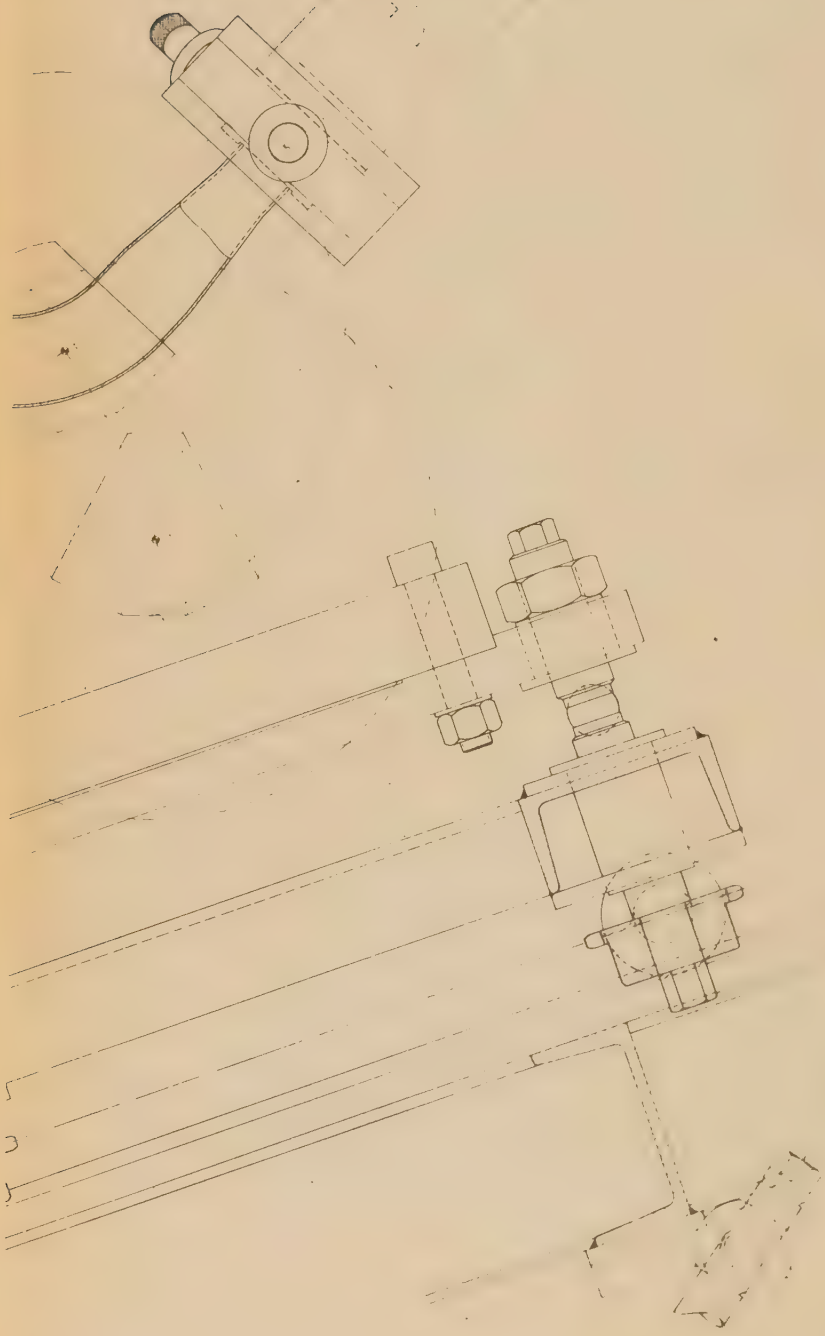
1. MECANIQUE

1.1 - Disposition générale de l'appareil

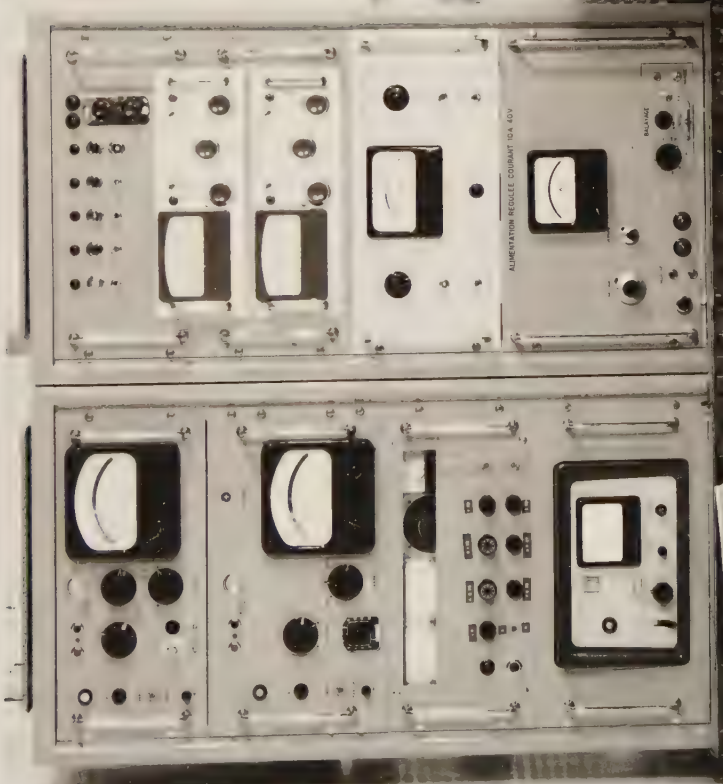
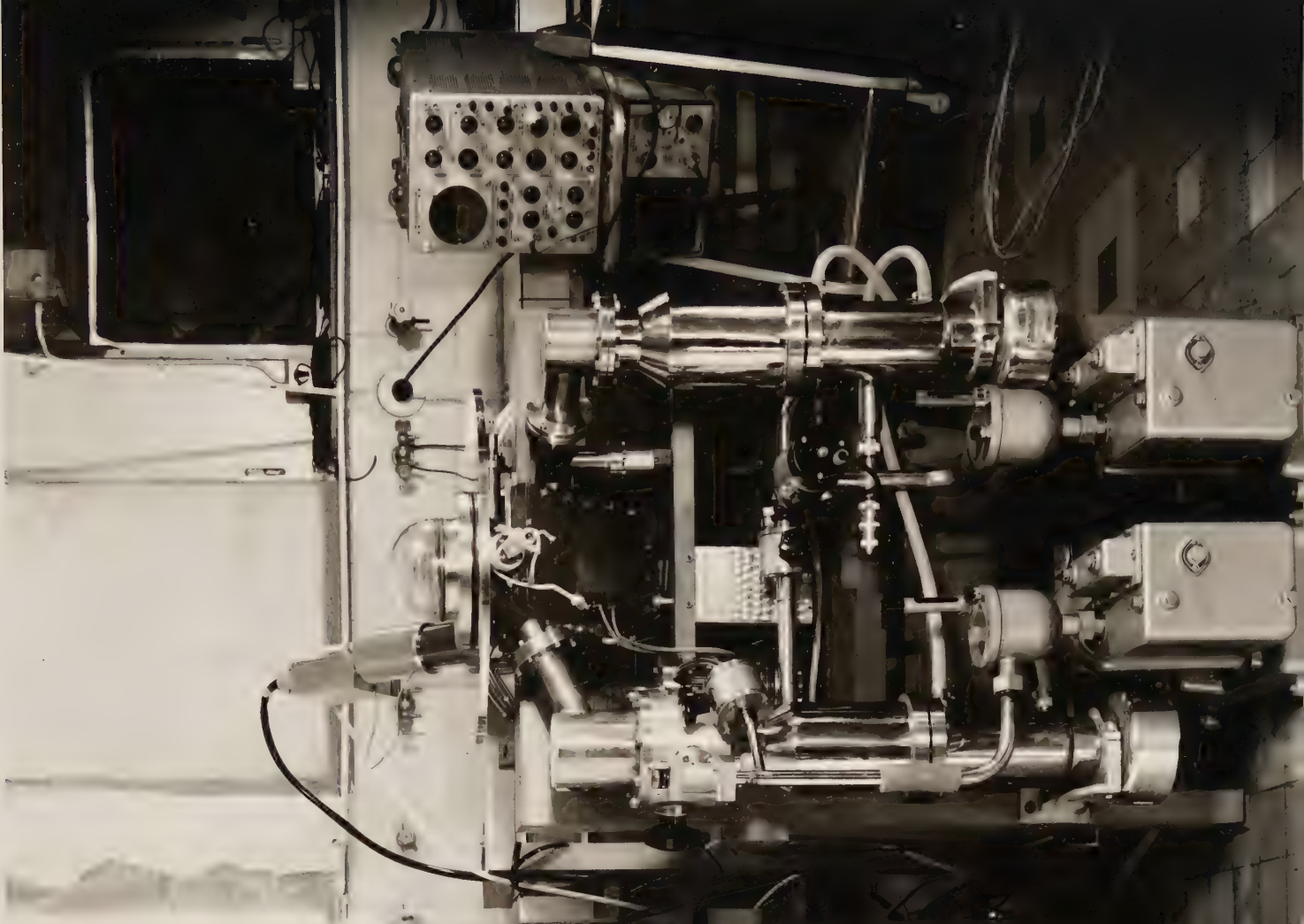
Nous avons choisi une disposition générale en vue principalement de la possibilité d'adaptation de la source d'ions et de son emplacement aux différents problèmes à traiter ainsi qu'à la commodité d'utilisation.

Le spectromètre est donc constitué par deux parties séparées du point de vue vide; le premier comprend la source d'ions et la première fente réglable; le deuxième comprend les plaques de déflexion Y et Z, l'analyseur électrostatique, le moniteur, l'analyseur magnétique, la deuxième fente réglable et le multiplicateur d'électrons.





1 1 1 1 1



L'enceinte de la source d'ions peut ainsi être facilement adaptée à des circonstances telles que les suivantes : irradiation directe dans la source, installation d'une chambre réaction, etc...

Dans ce qui suit nous ferons une description plus détaillée de chaque élément.

1.2 - La source d'ions

La source d'ions est un des éléments importants d'un spectromètre de masse.

Nous avons construit une source d'ions à bombardement d'électrons, représentée schématiquement sur la figure 11, mais grâce aux caractéristiques spéciales du logement nous pouvons adapter facilement d'autres types de source.

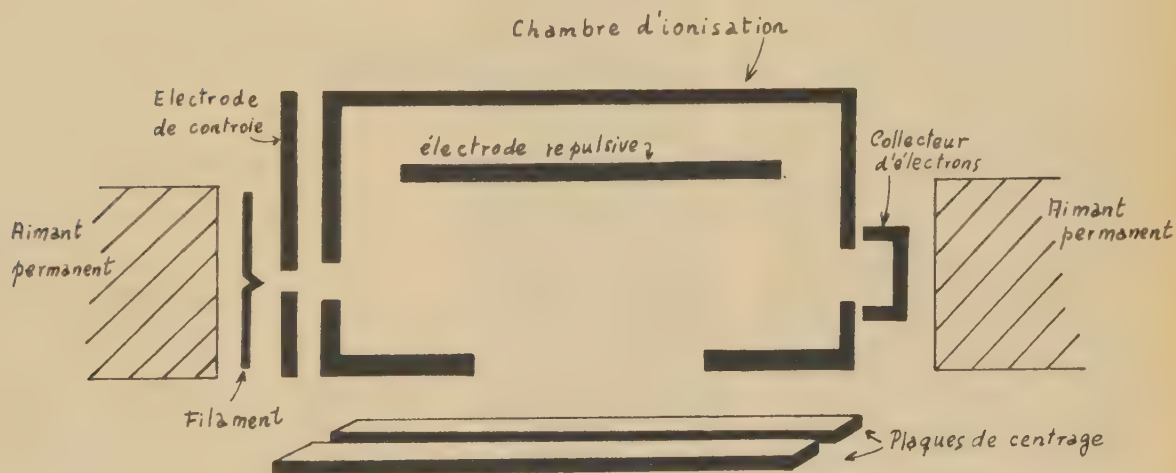
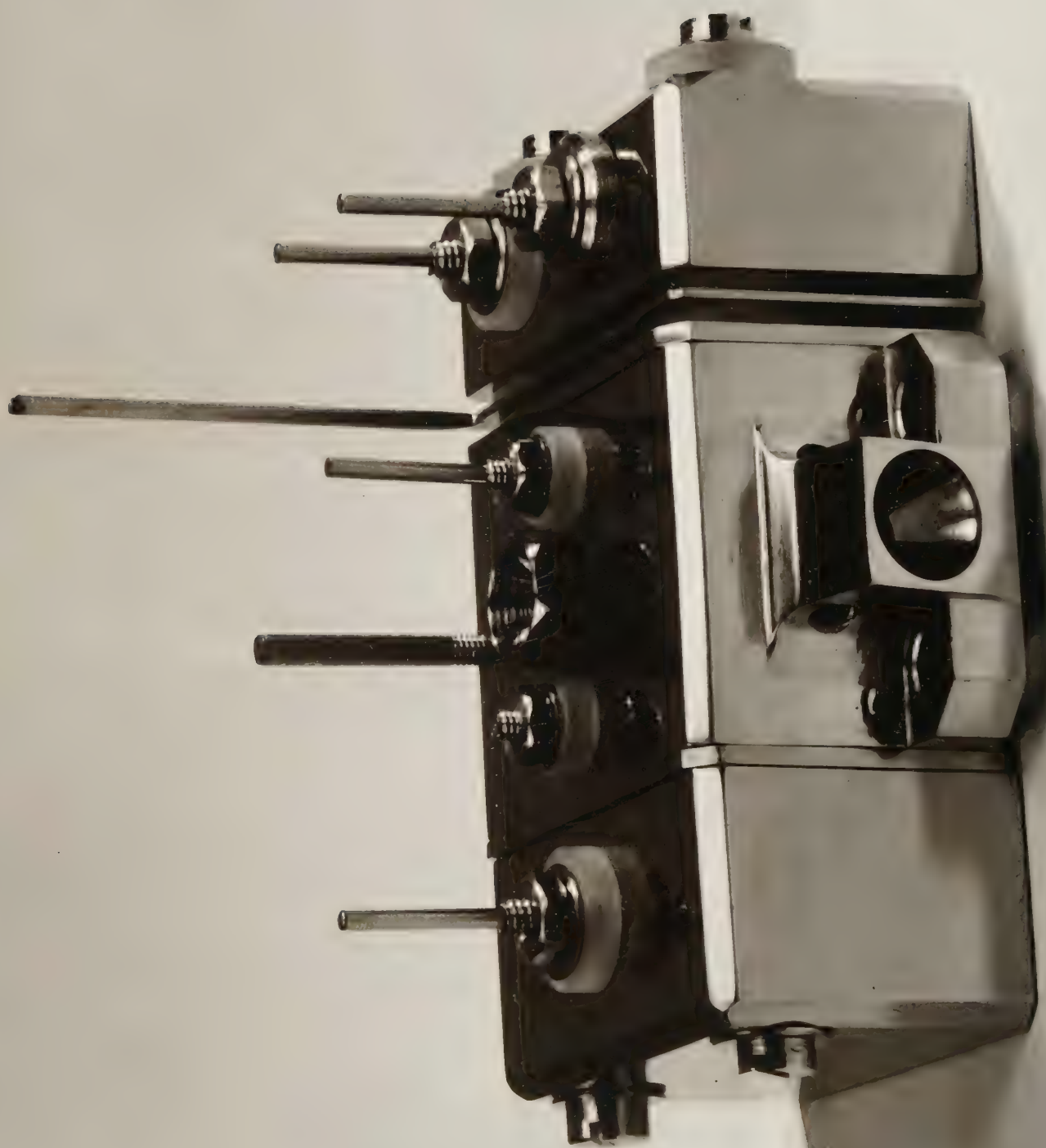
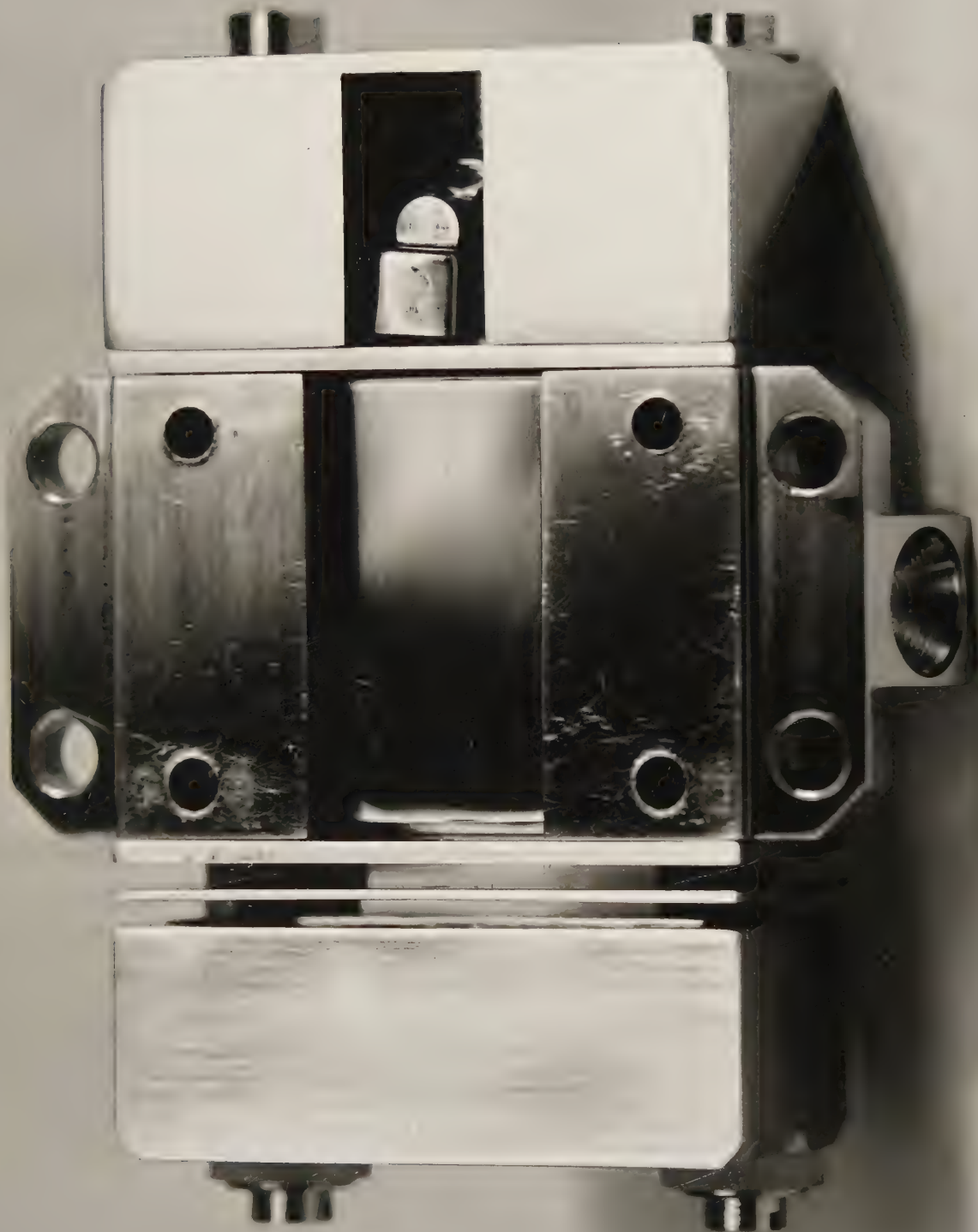


figure 11

Les électrons émis par un filament de tungstène passent au travers d'un trou, traversent la chambre d'ionisation et arrivent à un collecteur qui nous permet d'effectuer la mesure du courant d'électrons ionisants.





Nous avons ajouté une électrode de contrôle entre le filament et la chambre d'ionisation, pour réguler le faisceau d'électrons, dont nous décrirons le fonctionnement plus loin (§ II.2.2).

Une électrode répulsive facilite l'extraction des ions vers les analyseurs.

Les demi-plaques de centrage permettent le centrage du faisceau sur la fente réglable.

Le rôle des aimants permanents visibles sur la figure est celui d'empêcher la divergence du faisceau d'électrons et de le focaliser sur le collecteur après avoir suivi une trajectoire hélicoïdale.

La plupart des sources à bombardement d'électrons utilisées actuellement sont dérivées des prototypes décrits par BLEAKNEY (24) et NIER (25) (26) dans ses articles. Du point de vue pratique, le livre de BARNARD (27) contient un exposé très complet.

La totalité des pièces a été construite en acier inoxydable 18/8 et les isolants en stéatite vitrifiée (pour éviter les dégazages). Le filament de tungstène que nous avons utilisé est de 0,7 x 0,04 mm de section.

I.3 - L'analyseur électrostatique

La figure 12 est une représentation schématique de l'analyseur électrostatique.

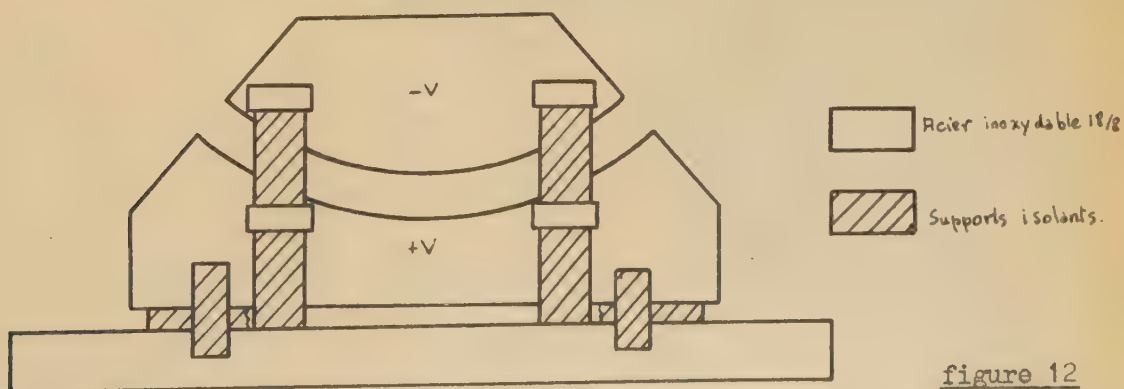
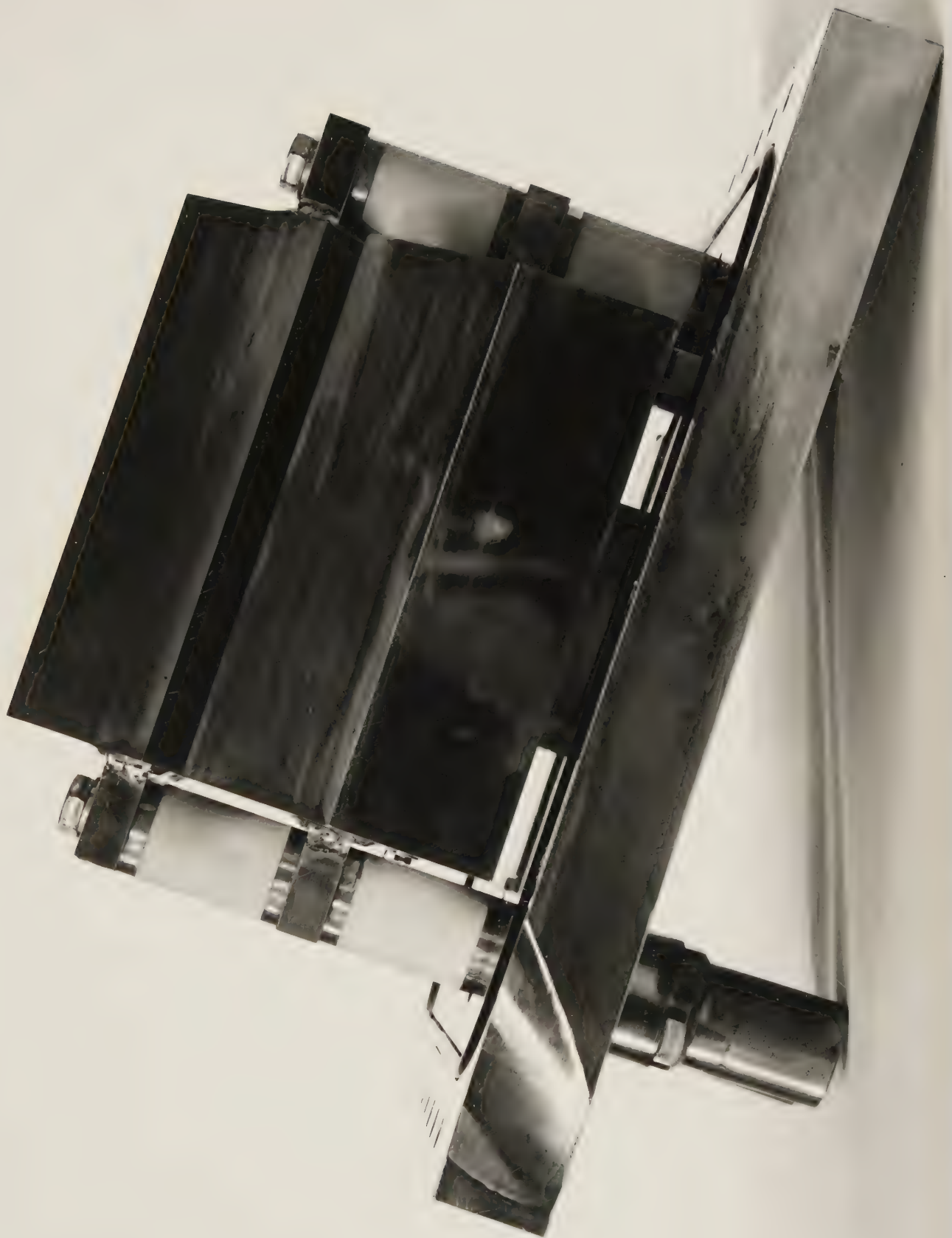


figure 12





La plaque inférieure et les masses électrostatiques forment une unité, de façon que l'assemblage se réalise indépendamment et que le contrôle des cotes puisse s'effectuer avec précision. Au moment du montage, la mise en place est donnée par le contact des surfaces et par les tétons de guide.

Le bloc inférieur repose sur deux plaques de verre rectifié et est centré par deux tétons en verre. Les colonnes qui supportent l'ensemble sont en stéatite avec des extrémités en laiton, ce qui permet une rectification précise (0,01 mm) alliée à un bon isolement.

Dans la partie inférieure se trouvent deux passages de tension.

L'étanchéité se fait avec des joints en Viton qui résistent à une température de 200°C.

Les tolérances mécaniques admises ont été de 0,02 mm pour certaines parties et plus que 0,05 en général.

1.4 - Le moniteur

Dans le plan de focalisation de l'analyseur électrostatique nous avons placé un collecteur représenté schématiquement sur la figure 13 par deux plaques avec une fente chacune. La fente de la plaque A est de dimensions doubles que celle de la plaque B.

La plaque A est reliée à la masse, la plaque B est reliée à un amplificateur à courant continu.

Quand le faisceau arrive en position 1 il est totalement arrêté sur la plaque B et l'on mesure un courant I dans l'amplificateur.

.../...

Si le faisceau arrive en position 2, seulement la moitié est arrêtée sur la plaque B (voir coupe bb) et l'on mesure dans l'amplificateur un courant $I/2$; l'autre moitié du faisceau passe à l'analyseur magnétique.

Nous appellerons ce collecteur "moniteur". Il permet de contrôler le bon fonctionnement de la source d'ions et de l'analyseur électrostatique, et principalement d'effectuer le centrage du faisceau d'ions de la façon que nous expliquerons plus loin (chapitre III, § 2.2.1.)

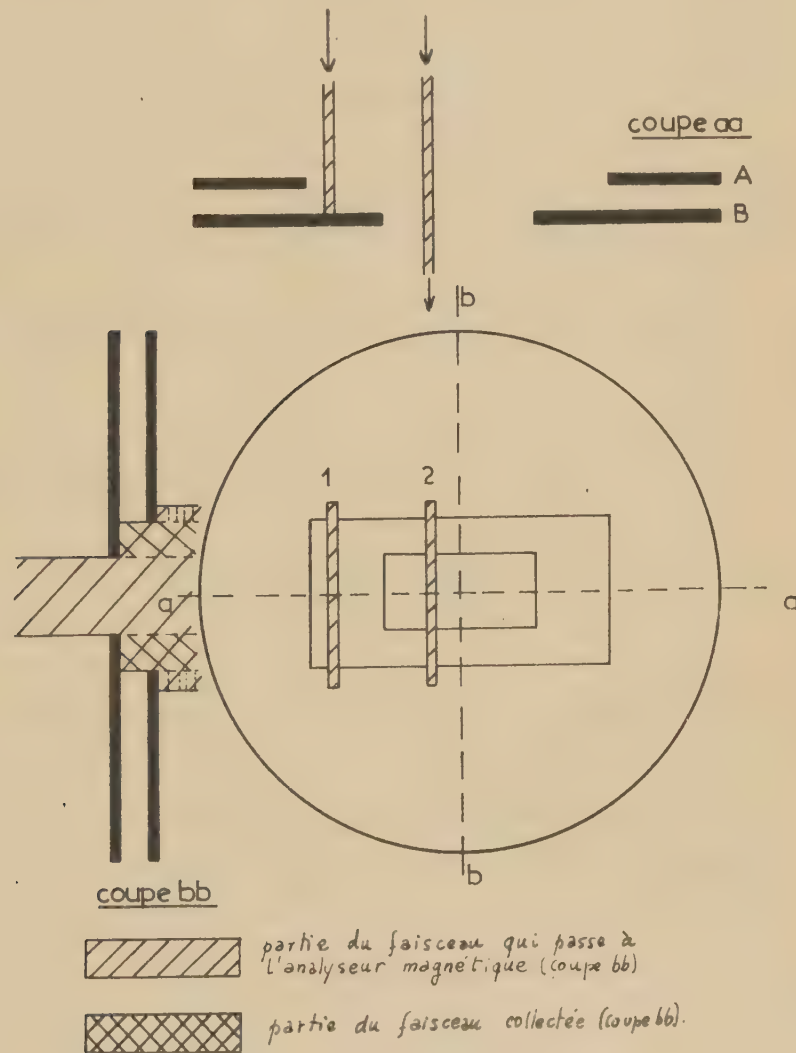


figure 13

1.5 - L'électroaimant

Les spécifications de l'électroaimant sont : entrefer de 10 mm; champ maximal : 16000 gauss ($M = 300$ pour $V_a = 2.500$ volts) ; cote maximale entre la surface des pièces polaires et la surface extérieure des bobines : 85 mm (pour pouvoir positionner la fente réglable du collecteur); séparation minimum entre les bobines : 50 mm.

Les bobines sont de basse impédance (4 ohms), ce qui nous permet d'effectuer des temps de balayage du champ magnétique beaucoup plus courts que pour un électroaimant de haute impédance.

Le champ maximum est obtenu pour une intensité de 10 ampères. (en réalité, nous arrivons à la saturation à un peu plus de 15.000 gauss).

Cet électroaimant a été construit par la Société SIME.

1.6 - Le multiplicateur d'électrons

Nous utilisons un multiplicateur d'électrons (*) mis au point par le C.E.A. à Saclay (23).

L'entrée est constituée par un photocatode ou convertisseur en forme de persienne vénitienne. L'optique d'entrée est du type triode et est suivie de 17 dynodes. Le convertisseur et les dynodes sont en Cu BeO. Le gain, pour une HT de 4000 V est de $5 \cdot 10^6$, le courant d'obscurité pour un gain de 10^6 est, en moyenne, de 10^{-10} A.

Il est étuvable jusqu'à 300°C pour le dégazage et il est prévu pour être monté avec un joint d'or de 1 mm de diamètre.

Dans notre montage nous avons mis l'anode à la masse et nous envoyons une HT négative au convertisseur; ce montage présente l'avantage d'éliminer toute influence des défauts d'isolement entre l'anode et le blindage, et évite de porter le système de mesure à la HT.

(*) La Radiotechnique type XP 1131.

1.7 - Les fentes réglables

Nous avons vu au Chapitre I que le pouvoir de résolution théorique d'un spectromètre de masse dépend de la largeur de la fente de la source d'ions S'_e (§ I.6.1). Pour certaines études il est suffisant de travailler à un bas pouvoir de résolution, alors que pour d'autres il est intéressant de forcer au maximum pour séparer les multiplets qui se présentent à une masse déterminée.

Cette variation s'obtient au moyen des fentes réglables. La fente de la source d'ions et celle du collecteur ont été construites de la même façon.

La limite maximum d'ouverture est de 0,6 mm, le minimum dépend de l'état des bords, en principe, il est inférieur à 0,01 mm.

La fente du collecteur est en plus montée sur un système de rotation qui permet l'alignement des deux fentes.

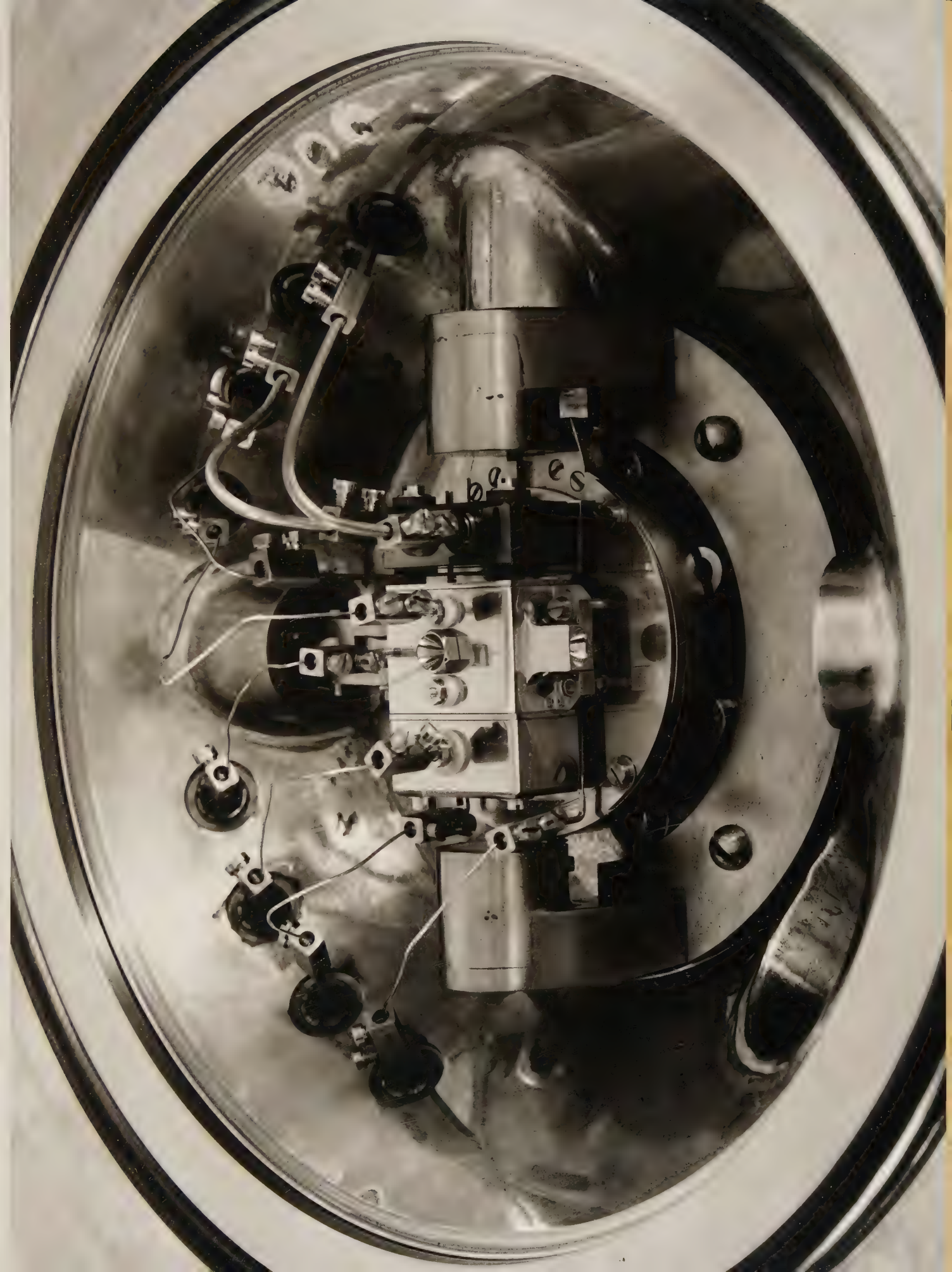
1.8 - Logement de la source d'ions

Ce logement a été usiné à partir d'un disque d'acier inoxydable de 500 mm de diamètre. La surface supérieure a été polie de façon qu'elle puisse recevoir une cloche dont le diamètre peut varier entre 100 et 500 mm. Sur la surface on peut adapter des joints en caoutchouc. Il a été prévu la possibilité d'utiliser un joint d'or de 100 mm de diamètre au cas où ce serait nécessaire.

La partie centrale en forme de cône tronqué inversé sert de logement à la source d'ions, à la fente réglable, à la vanne d'isolement, à l'arrivée des gaz et à la voie de pompage.

Huit passages de haute tension pour l'alimentation de la source d'ions ont été prévus (isolement maximum 5.000 volts).

.../...



Le joint de caoutchouc de la cloche mis à part, l'étanchéité dans tous les autres éléments est réalisée à l'aide de joints d'or (fil de 0,5 mm de diamètre).

La transmission des mouvements (fente réglable et vanne d'isolement) se fait par soufflets métalliques (Calorstat).

1.9 - Système de vide

Pour que le faisceau d'ions dans un spectrographe de masse, passe de la source d'ions au collecteur sans subir de chocs avec les molécules du gaz résiduel, le vide acceptable dans ces appareils doit être au minimum de 10^{-6} torr. Dans beaucoup d'applications néanmoins, le spectre du gaz résiduel se superpose à celui de l'échantillon, produisant un fond dont la correction n'est pas toujours facile. Pour augmenter la précision et la sensibilité, la limite désirable du vide opératif doit être portée aux environs de 10^{-8} torr.

En effet, si les collisions sont trop nombreuses, il en résulte l'arrivée à la fente de collection d'un certain nombre d'ions diffusés qui occasionnent, dans le spectre, la création d'un fond continu nuisible à la lecture des pics faibles et diminuant le pouvoir séparateur (28).

D'autre part, les gaz résiduels participent à l'analyse comme l'échantillon étudié et donnent des pics parasites ou faussent la hauteur d'autres pics déjà existants : cet inconvénient est plus grave que le précédent.

Pour le système de vide, nous avons adopté l'idée des deux enceintes séparées (voir fig. 14), l'une pouvant être mise à la pression atmosphérique pendant que l'autre reste sous vide secondaire.

Nous avons employé pour effectuer le vide primaire deux pompes rotatives à deux étages avec une vitesse de pompage de 1 litre/seconde et une pression limite de 0,005 torr (Metrovac GDR 1). Le pompage se fait à travers un purgeur de vapeur d'eau (avec P_2O_5).

Une de ces pompes précède un ensemble de deux pompes à diffusion d'huile de 100 litres/seconde à 10^{-4} torr, réfrigérées par circulation d'eau (SOGEV D-80-H-410). La pression limite, sans pièges, est de 10^{-6} torr mais dans le cas d'enceintes avec joints métalliques, cette pression peut être sensiblement abaissée.

La deuxième pompe rotative précède le vide secondaire du système d'introduction et permet d'effectuer le prévidange de la source d'ions quand celle-ci a été portée à la pression atmosphérique. Nous avons employé une pompe SOGEV D-40-H-310 de 30 litres/seconde.

Nous avons équipé les deux pompes secondaires principales de pièges d'azote liquide d'une autonomie de six heures, alimentées par un système automatique.

La vitesse d'aspiration de la pompe secondaire de la source d'ions peut être réglée par une vanne à clapet située entre le piège et le logement de la source d'ions.

D'autre part, nous avons prévu une vanne magnétique qui isole le secondaire des pompes primaires en cas de détérioration du vide primaire, ainsi que dans le cas de coupure de courant.

Figure 14

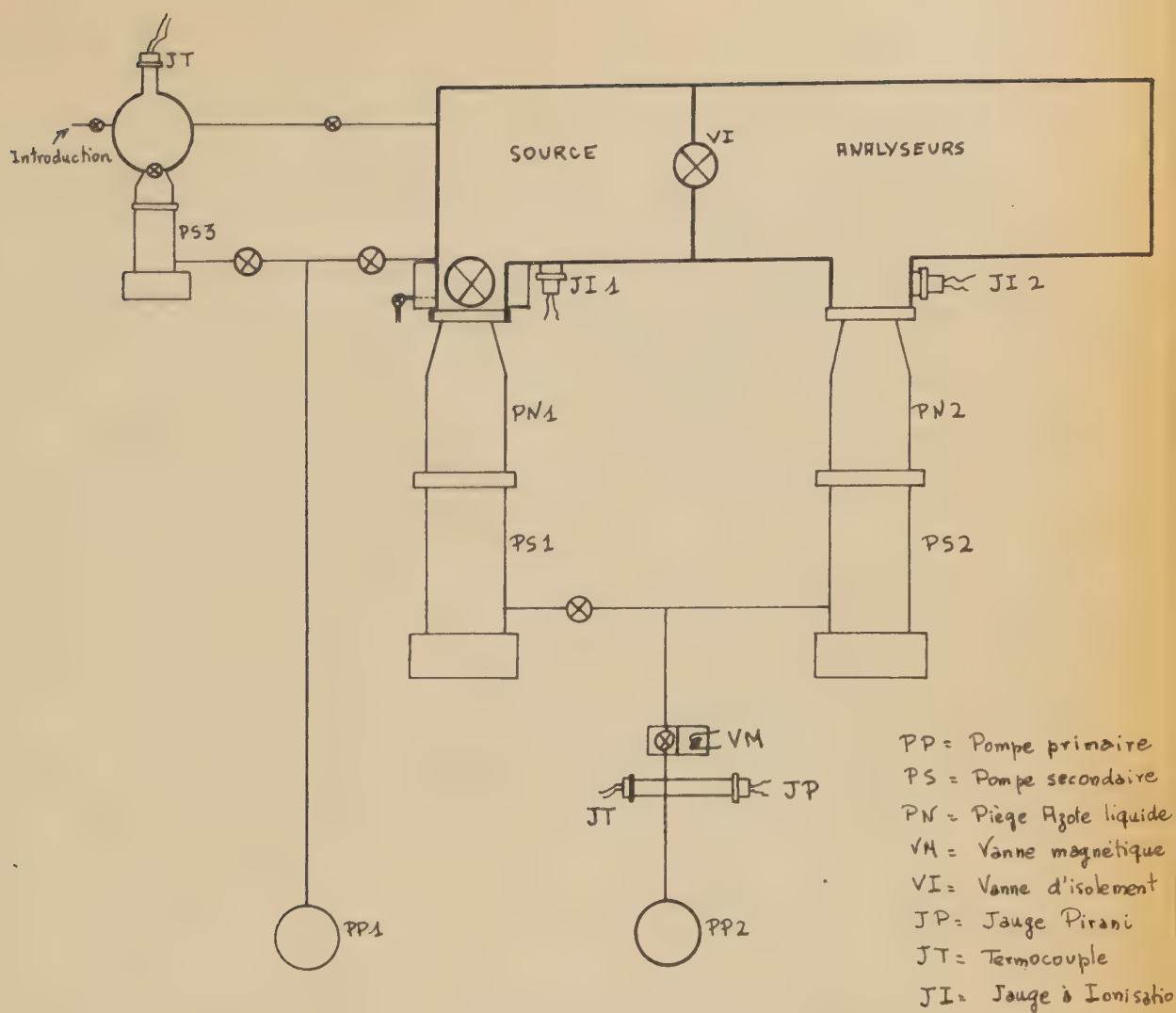


figure 14

1.10 - Système d'introduction

L'appareil comporte deux possibilités d'introduction : l'une directe, qui permet l'introduction de corps solides ou liquides lourds, peu volatils, l'autre pour les composés volatils (gaz, liquides).

.../...

La figure 15 représente schématiquement l'introduction pour les composés volatils. Le gaz à analyser est introduit par 4 ou 3.

La canalisation 1 est reliée à la pompe secondaire et la canalisation 2 à un ballon en Pyrex connecté à la source à travers une fuite d'environ 30 lusecs (*). Cette fuite permet de passer d'une pression de quelques torr dans le ballon à une pression admissible dans la chambre d'ionisation, plus petite, en général que 10^{-5} torr.

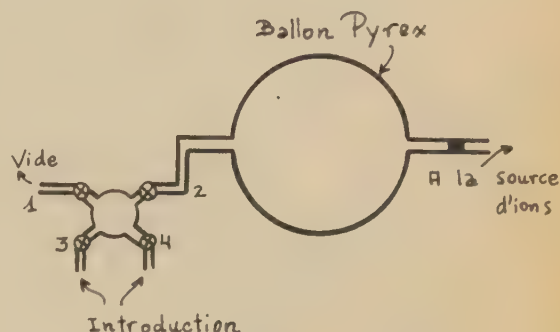


figure 15

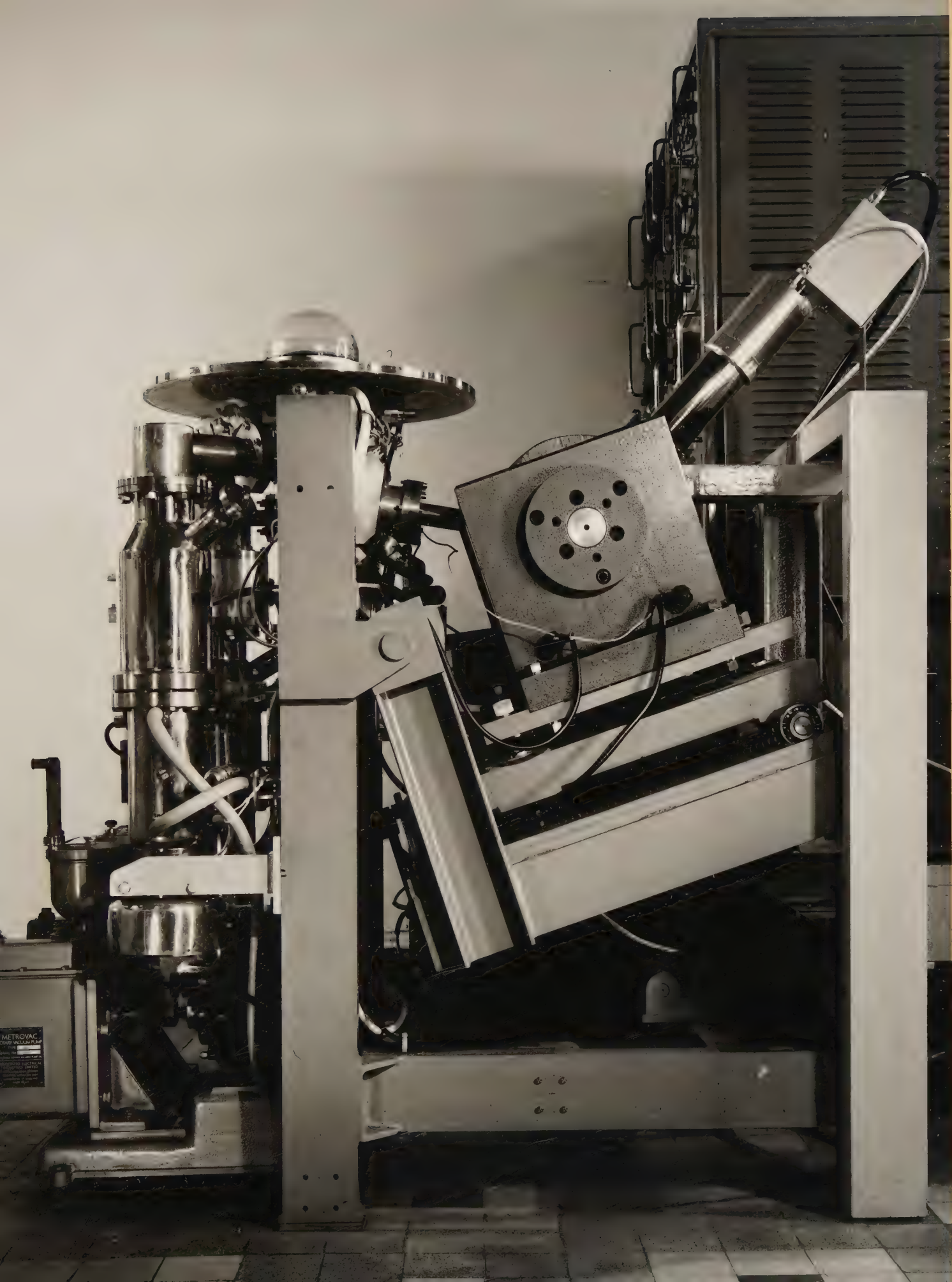
Pour la fuite, nous avons utilisé du carborundum, mais on aurait aussi bien pu utiliser un étranglement ou mieux une fuite réglable, il nous a semblé néanmoins que celle-ci serait une complication inutile.

1.11 - Châssis

L'ensemble des éléments antérieurement décrit est monté sur un châssis. Il a été réalisé avec des fers en U pour avoir un maximum de rigidité. La partie qui supporte le multiplicateur d'électrons est en duraluminium, puisque nous avons pu constater son influence sur le champ magnétique si on utilise un matériel magnétique pour cette partie.

Une partie importante de ce châssis est le système de réglage de l'électro-aimant. En effet, le champ magnétique doit être rigoureusement perpendiculaire à la trajectoire des ions. Ainsi, en plus d'un système qui permet

(*) 1 lusec correspond au passage de 1 litre en 1 seconde sous 10^{-3} mm de Hg de différence de pression.



le réglage du parallélisme des surfaces des pièces polaires entre elles-mêmes, le support de l'électroaimant permet la variation de tous les paramètres de position, aussi bien en angle qu'en distance, le réglage optimum étant donné par les pics eux-mêmes, les meilleurs étant les pics les plus rectangulaires et étroits.

2 - CIRCUITS ELECTRIQUES

2.1 - Généralités

Les circuits électriques d'un spectromètre de masse peuvent être séparés en deux groupes : d'un côté les alimentations qui nécessitent une stabilisation importante et de l'autre les dispositifs qui peuvent être directement alimentés à partir du secteur.

Ceux qui font partie du premier groupe sont alimentés à travers un régulateur de tension (*) qui fournit une tension de sortie de $220 \text{ V} \pm 1 \%$ pour des variations du secteur de $\pm 15 \%$, avec une puissance de 2000 VA (9,1 A maximum). Ce groupe est composé par : alimentation de la source d'ions THT d'accélération; amplificateur du moniteur; alimentation de l'électroaimant; THT du multiplicateur d'électrons; amplificateur du collecteur et enregistreur; alimentation des jauges.

Dans le deuxième groupe nous avons les pompes primaires et secondaires, le remplissage de N liquide, la vanne magnétique et le système de dégazage.

Plusieurs tensions fixes sont fournies par des piles.

Nous procéderons à la description des éléments les plus importants qui ont été installés sur un pupitre. Dans la partie supérieure nous avons installé les éléments qui doivent être surveillés par le manipulateur. Dans la partie inférieure, accessible par l'arrière, le restant des éléments,

.../...

(*) MCB - ALTER - Reguvolt Sinusoidal.

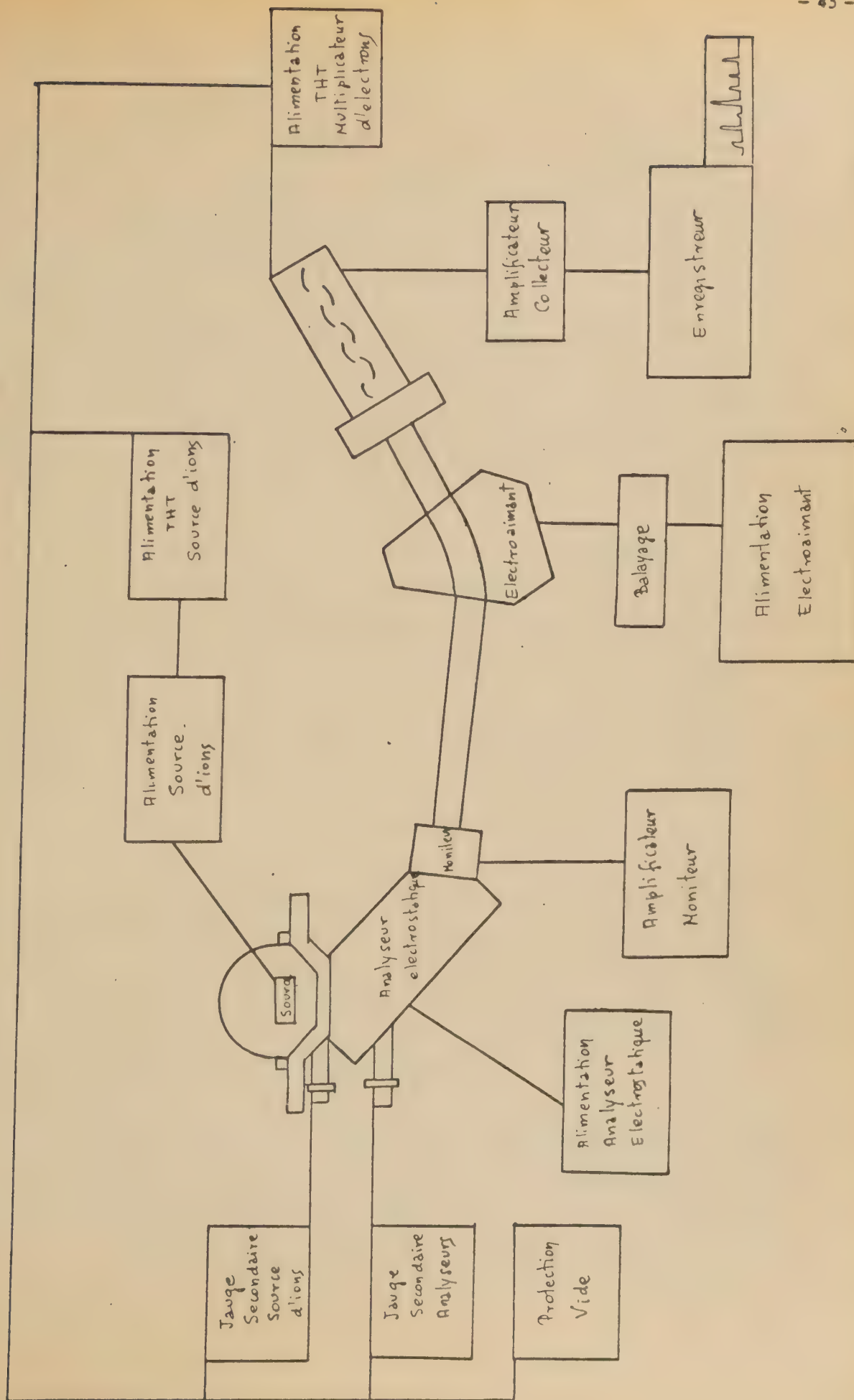


figure 16.

sauf le régulateur de tension qui aurait produit des perturbations sur les éléments stabilisés à cause des rayonnements.

La figure 16 représente schématiquement l'appareil avec ses dispositifs électriques.

2.2 - Alimentation régulée de la source d'ions

Cette alimentation fournit, en plus de l'intensité du filament et la régulation du courant d'électrons, les tensions de polarisation des différentes électrodes.

La régulation du courant d'électrons ionisants est obtenue par contrôle du champ électrique existant entre le filament et la chambre d'ionisation, à la place de la méthode plus conventionnelle d'alimentation du filament par un courant régulé en intensité (29) (30).

Ce contrôle est obtenu en interposant, entre la chambre d'ionisation et le filament, une électrode supplémentaire.

La figure 17 décrit l'alimentation.

La polarisation de la plaque de contrôle est obtenue en faisant passer une partie du courant d'émission à travers une résistance et une batterie de 45 volts, de façon que, si on a une variation de l'émission, on ait une variation du potentiel de la plaque de contrôle qui tende à s'opposer à cette variation de l'émission. Ce fonctionnement est analogue à celui d'un triode avec la grille positive.

Le filament est alimenté par le secondaire d'un transformateur isolé à 11.000 volts, et l'on obtient une régulation satisfaisante pour un courant de chauffage du filament variant entre 4 et 6 ampères.

Nous avons prévu une tension maximum de l'accélération des ions de 5.000 volts.

La tension d'accélération des ions est fournie par une alimentation THT de haute stabilité (*), qui donne une tension continue positive ou négative réglable de ± 900 V à ± 5.000 V. La stabilité est $\pm 2.10^{-4}$ pour des variations du secteur de ± 10 %. En cas d'incident électrique (court-circuit, pannes de secteur) nous disposons d'un dispositif de sécurité qui coupe la THT pour des valeurs plus grandes ou plus petites que celles affichées.

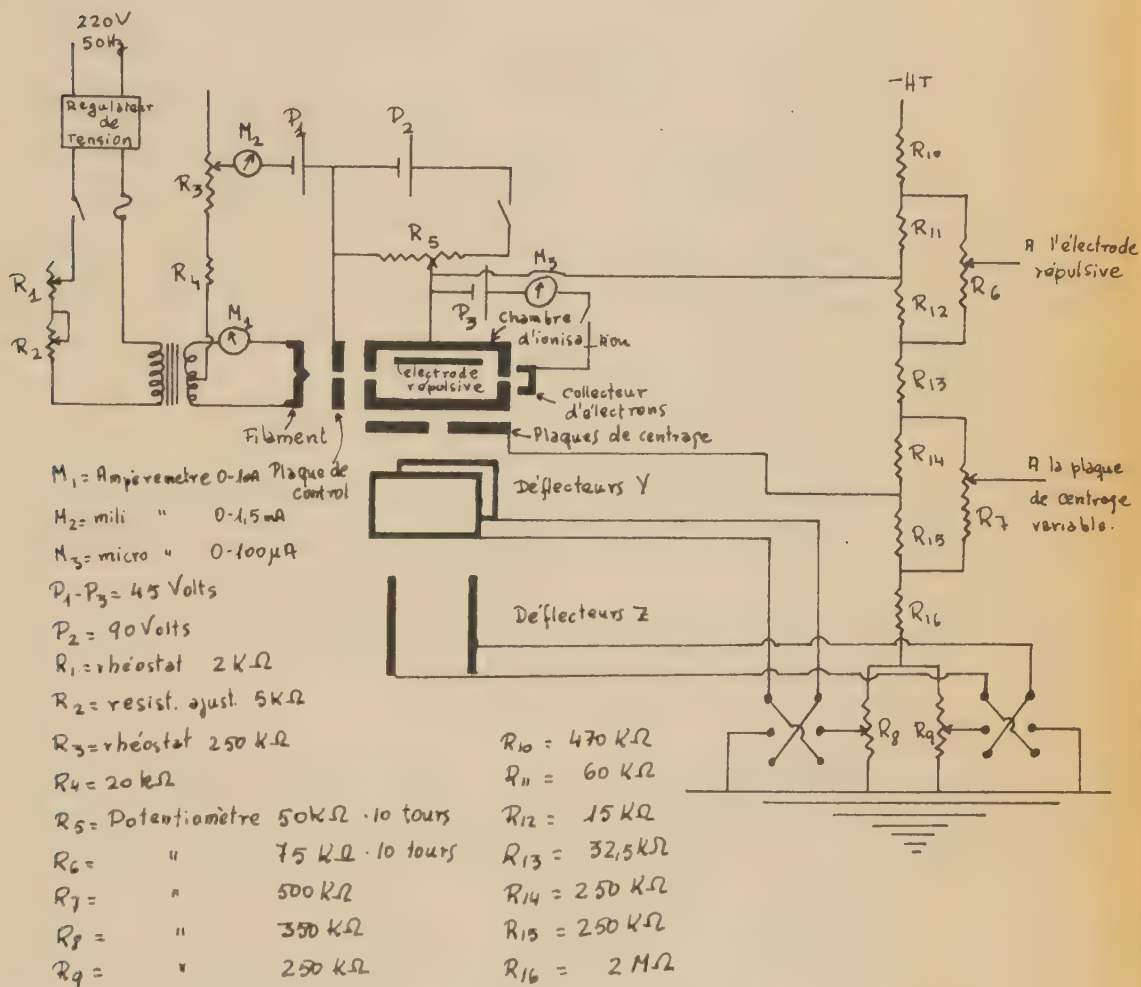


figure 17

.../...

(*) Mesco-Type 5015.

2.3 - Alimentation de l'analyseur électrostatique

Les plaques de l'analyseur électrostatique sont alimentées par des piles, situées dans une boîte étanche placée dans la partie basse du pupitre. La tension d'accélération des ions, le rayon de la trajectoire moyenne dans l'analyseur électrostatique et l'écartement des électrodes définissent les tensions que l'on doit appliquer.

Pour une tension d'accélération de 2.500 volts, nous employons ± 240 volts dans l'analyseur électrostatique.

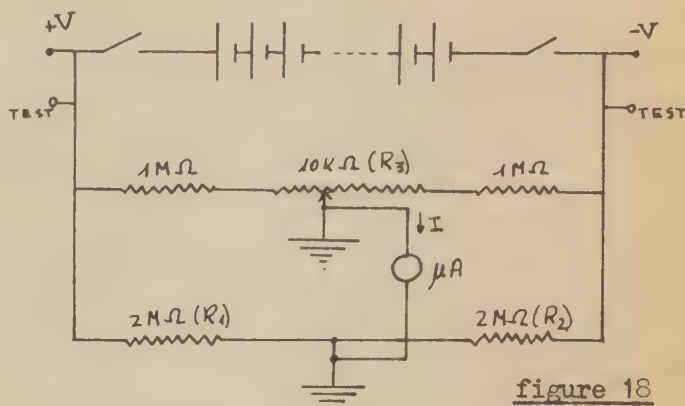


figure 18

Il est très important que ces tensions ne soient pas déséquilibrées parce que dans ce cas l'équipotentielle zéro ne se trouve pas au centre de l'intervalle entre les deux pièces polaires. Nous avons donc effectué un montage pour équilibrer les tensions des piles, ce montage est décrit dans la figure 18.

Ce système permet d'ajuster le potentiel zéro entre + V et - V exactement à la masse par variation de la position du curseur du potentiomètre R₃.

Quand le curseur se trouve au potentiel zéro, le courant I devrait être nul si les résistances R₁ et R₂ étaient identiques. En pratique, nous mesurons un courant I, et, à l'aide d'un inverseur, on change R₁ par R₂ et vice versa, la nouvelle mesure de I doit donner la même valeur si le curseur est au potentiel zéro.

Les mesures sont faites avec un galvanomètre à miroir de 0,75 microampères de sensibilité à déviation totale.

.../...

Nous avons prévu deux sorties de TEST pour pouvoir contrôler facilement à l'oscillographe la stabilité des piles.

Quand la tension des piles baisse au bout d'un certain temps d'utilisation il peut être nécessaire de réajuster la valeur de la THT d'accélération.

2.4 - Amplificateur du moniteur

Pour le moniteur nous avons employé un amplificateur à condensateur vibrant qui permet la mesure de courants très faibles issus de sources à très haute impédance (jusqu'à 10^{12} ohms).

Le condensateur vibrant transforme la tension continue appliquée à ses bornes en une tension alternative. Après avoir été convenablement amplifiée, cette tension est démodulée. La composante continue égale à la tension d'entrée et de signe opposé, est mesurée avec un galvanomètre. Une boucle de contre-réaction continue totale stabilise l'ensemble de l'appareil.

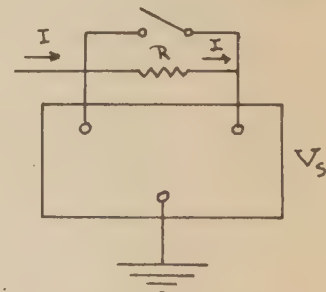
L'amplificateur utilisé (*) est composé de deux parties; un pré-amplificateur que nous avons disposé le plus près possible du moniteur avec une connexion de cinq centimètres blindée; un rack qui contient les contrôles et la lecture.

Pour la mesure du courant d'ions I collecté par le moniteur, nous avons utilisé le montage de la figure 19.

Ce courant donne une différence de tension aux bornes de la résistance d'entrée R. Si V_s est la tension lue au galvanomètre, l'intensité I est donnée par :

$$I = \frac{V_s}{R}$$

figure 19



(*) Intertechnique - Type AP-10.

Dans ce type d'amplificateur la résistance R maximum est de $10^{12} \Omega$.
Pour les intensités que nous mesurons une résistance de $10^9 \Omega$ suffit et nous avons, dans ce cas, un temps de réponse de $T = 20 \times 10^{-12} \times R$ secondes, c'est-à-dire de 0,02 seconde.

2.5 - Alimentation électroaimant

Le courant de l'électroaimant est fourni par une alimentation régulée à $\pm 10^{-4}$, de 40 volts-10 ampères, complètement transistorisée.

La valeur de l'intensité est réglable par trois potentiomètres : le premier peut faire varier le courant de 0 à 10 ampères en dix tours, c'est-à-dire de 1 ampère par tour; le second fait varier le courant de 0,1 ampère par tour; un troisième potentiomètre à quinze tours (à résolution infinie) permet de très petites variations d'intensité.

Une fois affichée une valeur d'intensité déterminée on peut effectuer un balayage en intensité depuis cette valeur jusqu'à zéro. La loi de variation en est asymptotique (décharge d'un condensateur à travers une résistance). On dispose de deux gammes de temps de balayage; une de 6 secondes à 1 heure en neuf gammes; une autre permet d'effectuer un balayage partiel d'un ampère dans des temps compris entre 10 minutes et 1 heure (variable en continu), ce qui revient à un balayage total en dix heures.

Les valeurs de balayage 6s, 10s, etc... peuvent être exploitées grâce à la valeur très faible de l'autoinduction de notre électroaimant.

Cette alimentation a été spécialement construite pour nous par la Société FONTAINE.

2.6 - Collection et enregistrement

Le balayage en courant de l'électroaimant fait défiler les masses devant la fente du collecteur. Le signal arrive au convertisseur du multiplicateur d'électrons où il est amplifié dans les 17 dynodes.

.../...

Les tensions des dynodes du multiplicateur sont fournies par une alimentation THT (*) réglable de 250 à 5.000 volts, stabilisée à $\pm 2.10^{-4}$.

Le signal du multiplicateur d'électrons est à son tour amplifié par un amplificateur de courant continu (**). Cet amplificateur est construit de telle façon que l'unité de contrôle (connexion au réseau, gammes de sensibilité, cadran du galvanomètre, réglage du zéro) est séparée de l'amplificateur. Celui-ci peut donc être directement couplé à la sortie du multiplicateur, ce qui permet de travailler avec une capacité d'entrée très petite.

Le temps de réponse avec une résistance d'entrée de $R = 10^{11} \Omega$ est inférieur à 0,02 secondes, ce qui est suffisant pour des temps d'exploration normaux (supérieurs à 10 minutes), mais pour des vitesses de balayage plus importantes il est nécessaire de réduire R avec, comme conséquence, une diminution dans l'amplification mais une réponse plus rapide.

L'enregistrement du signal est effectué à l'aide d'un enregistreur galvanométrique (***) sur papier sensible à l'ultraviolet.

La vitesse de sortie du papier peut varier entre 2,5 cm/min. et 100 cm/sec. Nous avons choisi des galvanomètres qui répondent à une fréquence de 300 hertz sans distorsion et d'une sensibilité de 330 mm/mA. Le signal de sortie de l'amplificateur est divisé dans la relation 1 : 3 : 9 et envoyé aux galvanomètres; il nous reste un quatrième galvanomètre comme marqueur manuel. Le banc magnétique de l'enregistreur peut recevoir jusqu'à 12 galvanomètres.

- (*) MESCO Type 5003.
- (**) ATLAS - DC 60.
- (***) ABEM - Ultralette 6.

2.7 - Contrôle et mesure du vide. Système de sécurité.

Nous avons signalé l'importance de l'obtention d'un bon vide dans un spectromètre de masse (§ 1.9).

Il est donc convenable de disposer d'un système de contrôle du vide qui mette l'appareil à l'abri des pollutions éventuelles dûes aux incidents possibles dans les circuits d'alimentation (électricité, eau) ou dans les canalisations.

Nous décrivons le montage effectué sur la figure 19 b.

Le vide primaire est mesuré à l'aide d'une jauge à thermocouple (voir aussi figure 14). Le vide secondaire est mesuré à l'aide de deux jauges à ionisation (*); une mesurant le vide de la source d'ions, l'autre celui des analyseurs.

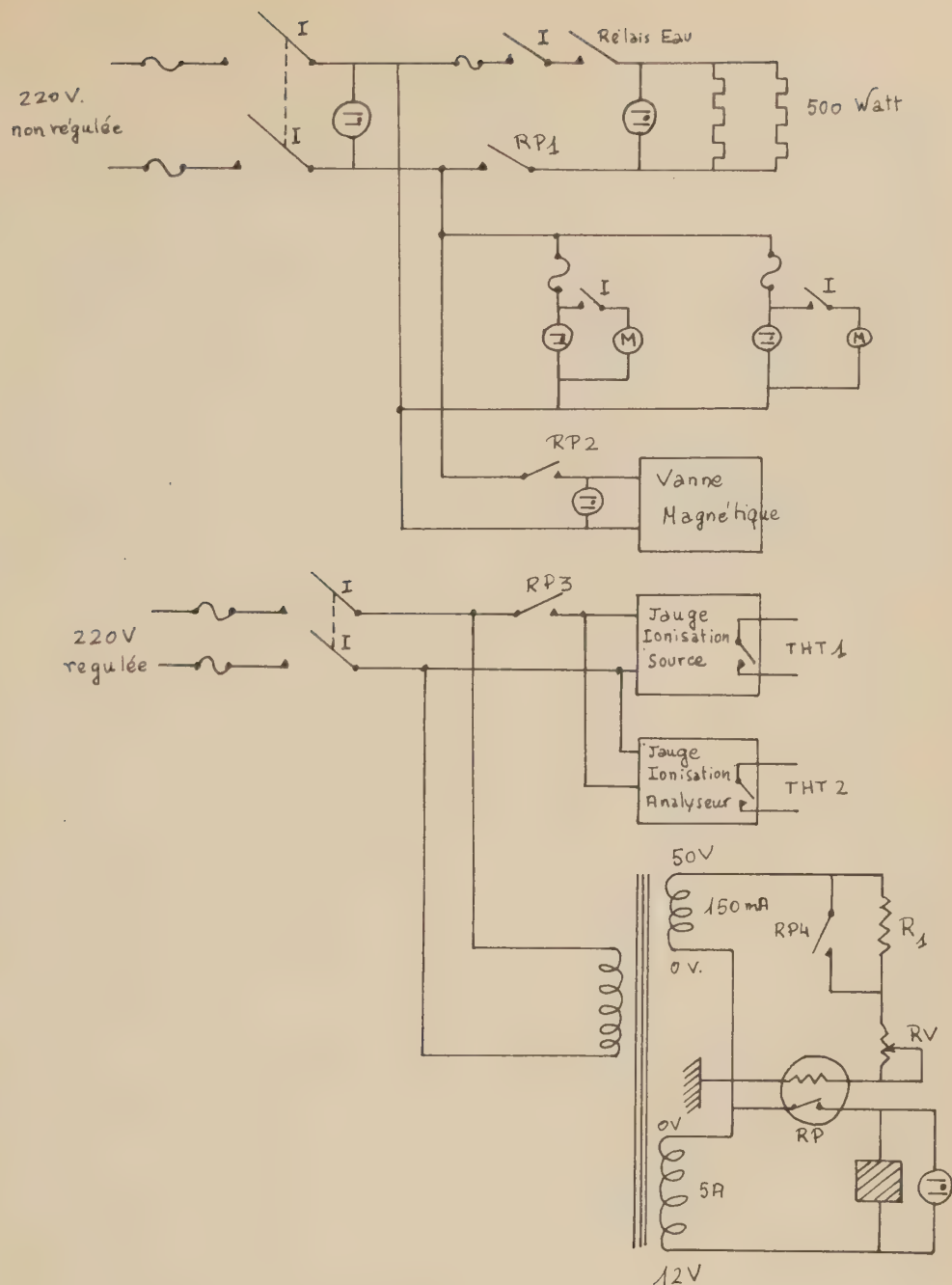
La jauge Pirani placée en aval des pompes secondaires commande un relais (R.P.) qui n'est pas énergisé si le vide dans cette région n'est pas meilleur que 10^{-3} torr. Le contact RP.1 commande le chauffage des pompes secondaires; RP.2 commande la vanne magnétique VM (figure 14) qui se trouve fermée si le contact est ouvert; les alimentations des jauges à ionisation passent par le contact RP.3.

Au cas où un incident viendrait détériorer le vide primaire (P.ex. : arrêt de la pompe rotative) la jauge Pirani coupe le relais, ce qui produit l'arrêt des pompes secondaires et des jauges à ionisation; l'enceinte est en même temps isolée du primaire par fermeture de la vanne magnétique VM.

D'autre part les jauges à ionisation, à travers des relais (THT 1 et THT 2) arrêtent les alimentations de la source d'ions et du multiplicateur d'électrons.

.../...

(*) Metrovac, Type VC 9.



⊖ Voyant

Ⓜ Pompe Primaire

⌚ Pompe Secondaire

⊗ Jauge Pirani

⌚ Fusible

RP Relais Pirani

I Interrupteur

$$R_1 = 100 \Omega, 3W$$

$$RV = 2,5 K\Omega, 3W$$

Figure 19 b.

Au cas où il se produirait une coupure de courant, la vanne magnétique fait une entrée d'air du côté des pompes primaires pour éviter le refoulement de l'huile contenue dans le carter de ces pompes. Quand le courant est rétabli, la vanne magnétique ne s'ouvre que quand un bon vide primaire est atteint.

Un relais, activé par la pression de l'eau de réfrigération des pompes secondaires, coupe le chauffage de ces pompes au cas où cette pression serait insuffisante à en assurer le bon fonctionnement.

Tous ces points décrits sont importants, puisque une pollution de l'appareil, non seulement oblige au démontage et nettoyage de l'enceinte, mais encore elle peut détériorer irréversiblement certains éléments comme les dynodes du multiplicateur d'électrons.

CHAPITRE III

Mise au point et résultats

Ce chapitre décrit le fonctionnement du spectromètre ainsi que ses caractéristiques.

1 - MISE AU POINT

1.1 - Vide

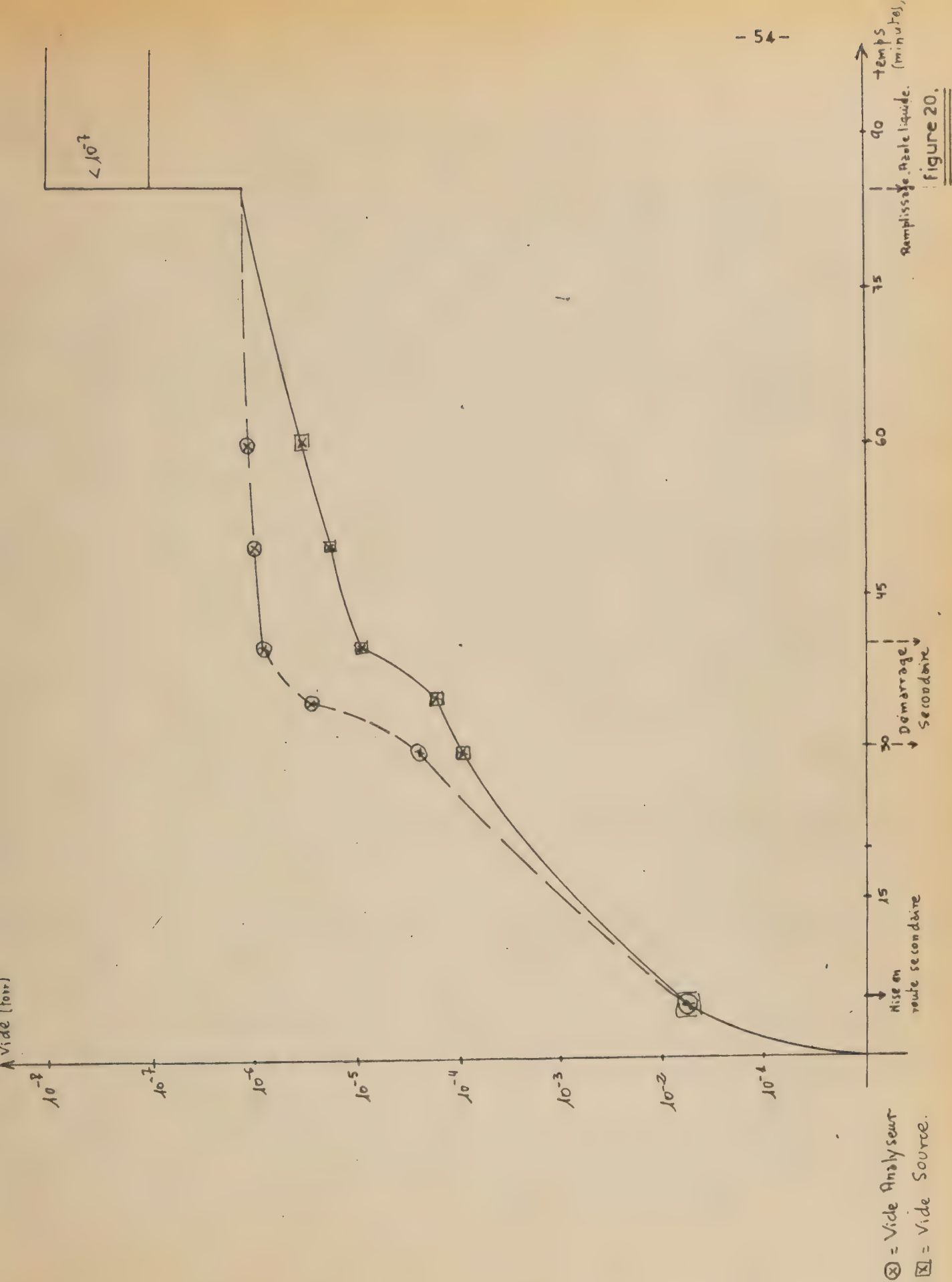
Nous avons dit au chapitre II, § 1.9, que le vide désirable doit être $< 10^{-7}$.

La figure 20 indique le temps nécessaire à l'obtention d'un bon vide à partir de la pression atmosphérique quand les surfaces n'ont pas été trop longtemps exposées à l'air.

Dans le cas où les courbes s'écarteraient considérablement de celles indiquées, la présence d'une fuite est à craindre. Si cette fuite se trouve dans la région de la source d'ions la détection est facile puisqu'on peut utiliser le spectrographe lui-même comme détecteur de fuites, en envoyant un jet fin d'Hélium sur les parties en cause et en se mettant au collecteur sur la masse 4 ; quand on arrive à l'endroit de la fuite, le pic correspondant augmente rapidement. Pour des fuites du côté analyseur nous avons utilisé les méthodes classiques de détection.

Au début de leur mise en route les jauges d'ionisation marquent une augmentation de pression due au dégazage des électrodes.

.../...



1.2 - Positionnement de la source et du collecteur

Une fois obtenu un vide suffisant, plusieurs points ont été explorés systématiquement pour déterminer le positionnement optimal de la source d'ions et de la fente du collecteur.

La distance entre la source d'ions et la fente réglable de la source a été déterminée empiriquement; nous avons pu l'éloigner suffisamment pour installer correctement les éléments de cet ensemble, car nous étions limités, notamment en ce qui concerne le positionnement de l'aimant permanent de la source.

Plusieurs distances l_m ont été essayées en variant la hauteur de la bride du collecteur. Le principal but est celui de corriger les effets du champ de fuite de l'électroaimant. Il existe plusieurs méthodes pour effectuer cette correction (31) (32). Il est très difficile à priori de corriger ce champ de fuite et les essais systématiques effectués sur l_m nous ont permis d'obtenir empiriquement d'assez bons résultats de correction.

2 - MISE EN MARCHE DE L'APPAREIL

Dès qu'on obtient un bon vide, on peut mettre en marche les alimentations de la source.

Nous réglons d'habitude le courant des électrons de bombardement à une intensité de 50 μ A.

En général, l'énergie des électrons est maintenue à 50 e V.

L'ionisation se produit alors et la recherche du faisceau s'effectue en deux temps :

- 1) centrage du faisceau au moniteur.
- 2) recherche du faisceau au collecteur.

.../...

2.1 - Centrage du faisceau

Le faisceau ionique sortant de la fente de définition de la source est mesuré à l'aide du moniteur, que nous avons décrit au chapitre II, § 1.4.

En fait, ce moniteur a un double rôle :

- a) mesurer un certain pourcentage du courant total d'ions.
- b) permettre un bon centrage du faisceau par rapport au système analyseur.

La figure numéro 22 illustre le principe d'utilisation du moniteur.

Au début de la mise en marche de l'appareil, nos calculs mènent à obtenir des tensions de ± 240 volts à l'analyseur électrostatique pour une tension d'accélération de 2500 volts.

Si nous sommes trop éloignés de ces tensions, par excès ou par défaut, les ions ne pourront traverser l'analyseur électrostatique et nous n'aurons aucun courant sur le moniteur.

Supposons que nous soyons très au-dessous de la valeur normale de la H T d'accélération; l'équilibre requis entre la force centrifuge et la force que le champ électrique exerce sur les ions (C I, § 5.1) n'est pas obtenu, les ions suivent la trajectoire 1 (figure 21) et l'on ne mesure aucun courant sur l'amplificateur.

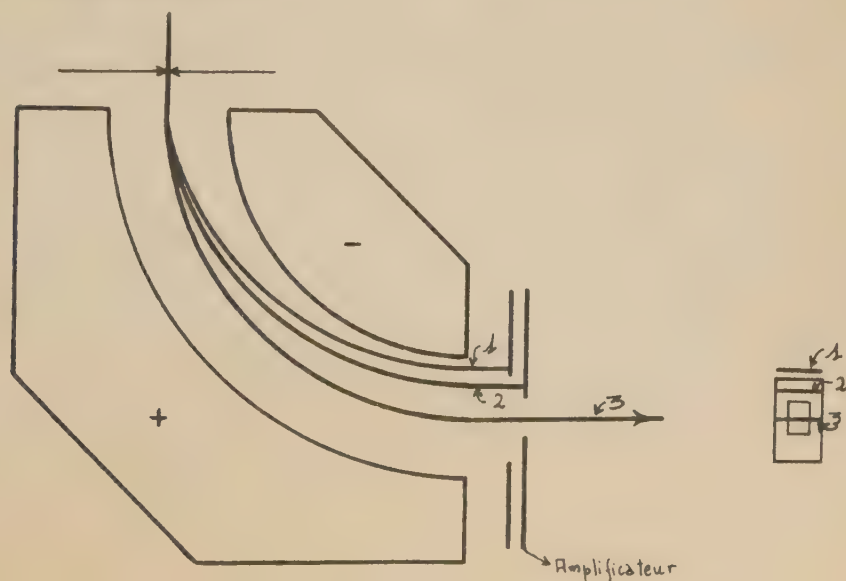


figure 21

Si nous augmentons graduellement cette tension la trajectoire sera de moins en moins incurbée.

Lorsque nous atteignons une valeur V_1 (figure 22), la totalité du faisceau est captée par la plaque de réception après avoir suivi la trajectoire 2, et l'on mesure un courant I . Ce courant reste constant jusqu'à une tension V_2 .

Après V_2 , la moitié seulement du faisceau est captée par la plaque (voir aussi la figure 13), et nous avons un signal $I/2$ jusqu'à une tension V_3 .

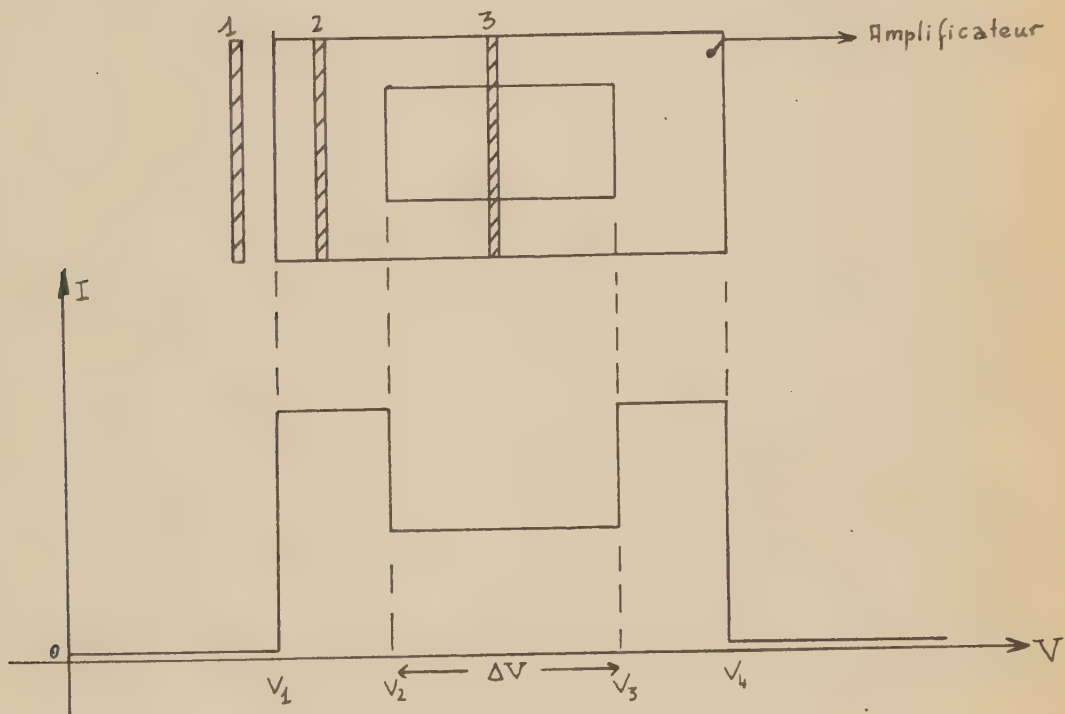


figure 22

.../...

En continuant à augmenter la tension d'accélération, nous captons le signal totalement sur la plaque, et nous avons un signal I jusqu'à la tension V_4 .

Après cette tension le faisceau n'est plus capté sur la plaque moniteur.

Le centrage du faisceau, par rapport au système analyseur, s'obtient en se plaçant au milieu de $\Delta V = V_3 - V_2$.

La courbe décrivant le signal moniteur en fonction de la tension d'accélération est usuellement appelée "la vallée". On dit que l'on se met au "milieu de la vallée" pour centrer le faisceau.

La figure 23 représente les points relevés sur notre appareil qui permettent le tracé pratique de la vallée.

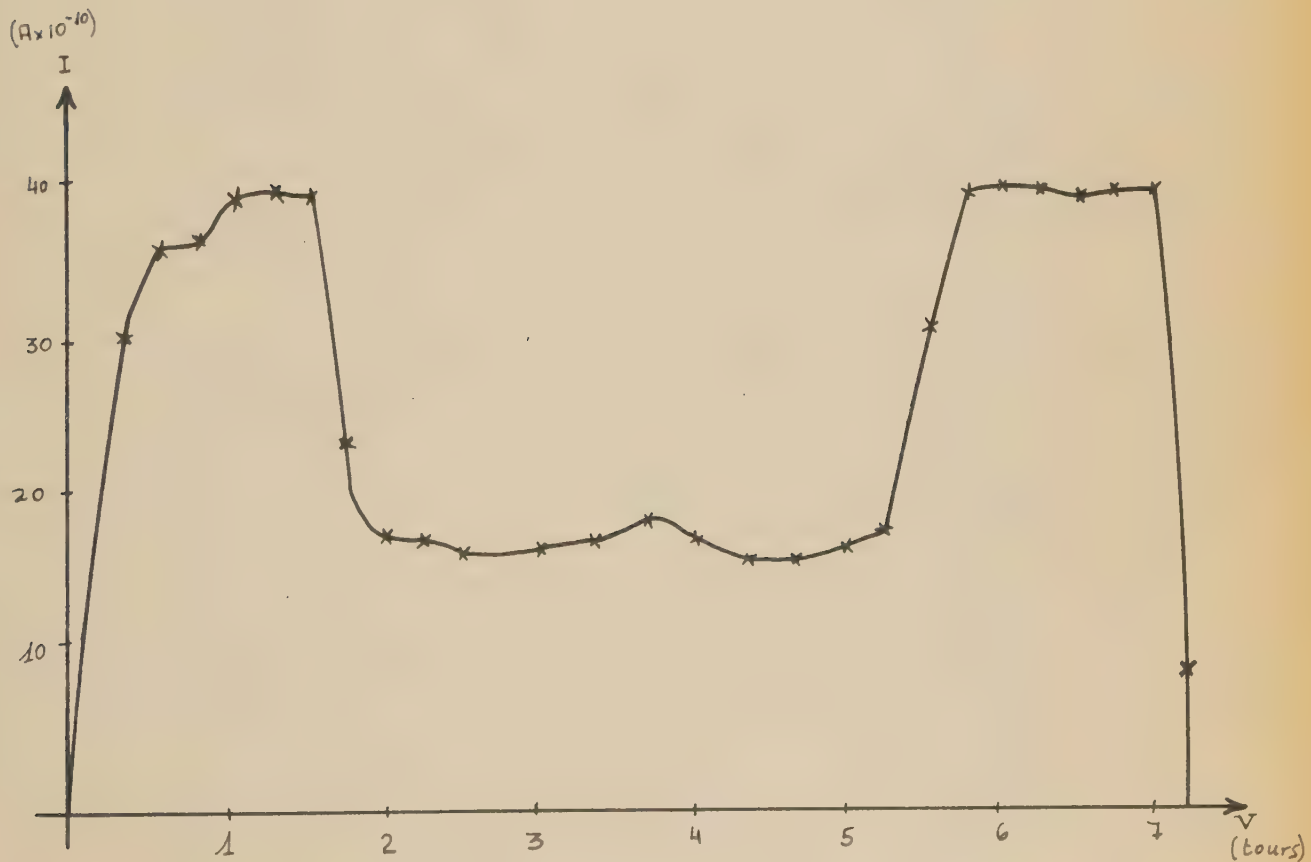


figure 23

2.2 - Recherche du faisceau au collecteur en basse résolution

Le centrage du faisceau étant réalisé au mieux, on cherche un signal à la fente du collecteur.

D'habitude nous utilisons le signal dû au N_2 de l'air à la masse 28.

Pour ce faire, nous jouons seulement sur la variation du champ magnétique.

Dans le cas de notre appareil nous avons le pic 28 pour un courant de l'électroaimant égal à 1,4 Ampères.

Lorsqu'on introduit de l'air dans l'appareil, le signal le plus important que nous trouvons au voisinage de la masse 28 est dû en grande partie à N_2 et il est assez aisé de trouver la valeur exacte du champ magnétique correspondant à la masse 28.

Dès que nous avons obtenu ce signal, nous pouvons revenir aux différents réglages de l'alimentation de la source, de manière à obtenir une meilleure focalisation au collecteur, ce qui se traduit très souvent par une augmentation d'intensité.

Ceci se fait surtout en réglant au mieux les tensions accélératrices des plaques du canon à ions.

Tous ces réglages ont été effectués avec les fentes largement ouvertes $S'_e = 0,3$ mm.

La figure n° 24 représente un profil en basse résolution.

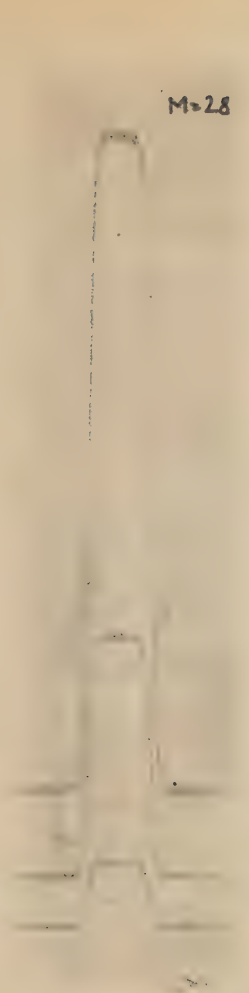


figure 24.

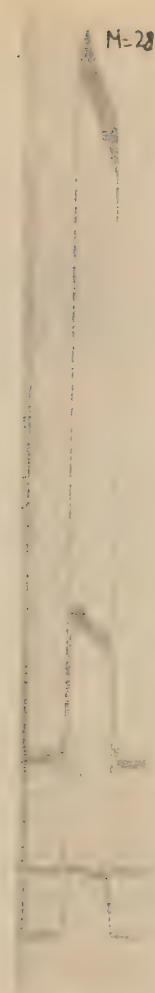
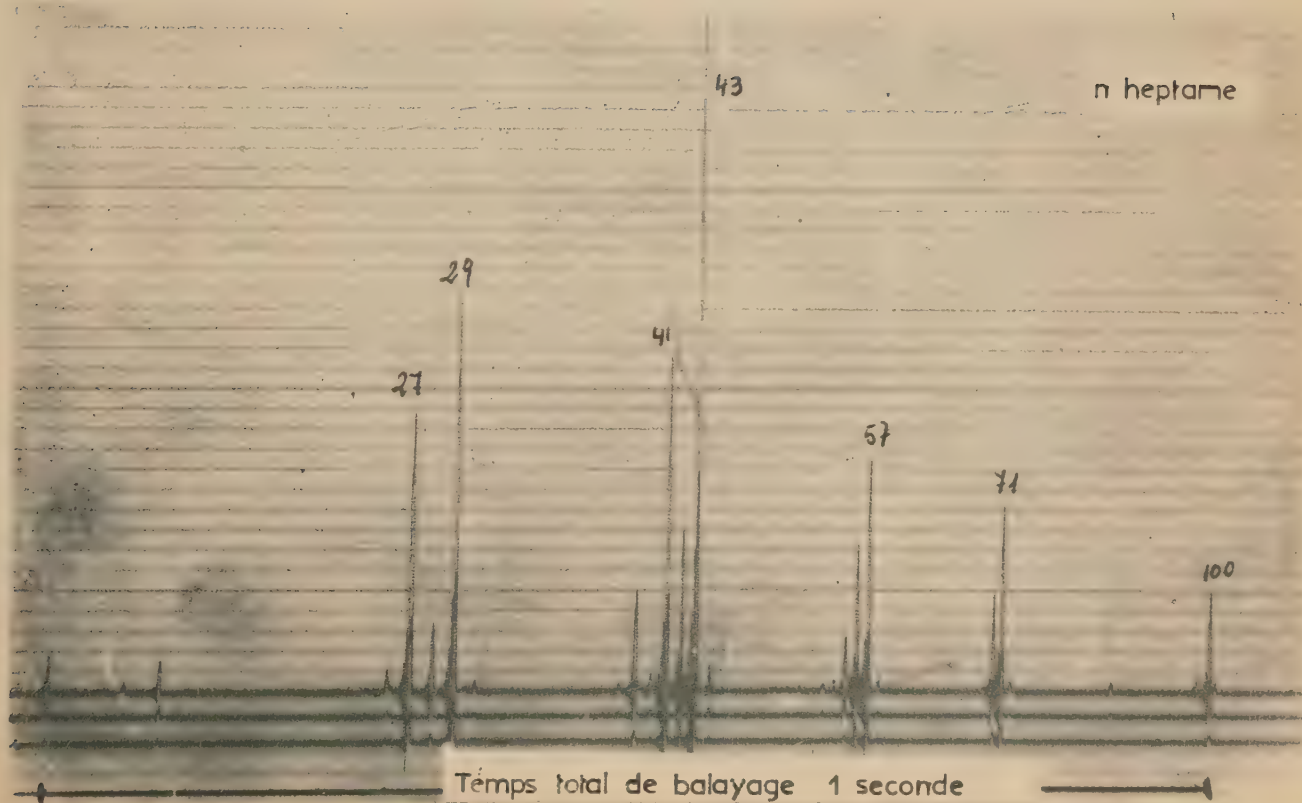


figure 25.



Nous pouvons enregistrer des spectres à différentes vitesses de balayage.

Les figures 26 et 27 correspondent à des balayages à 50 eV du spectre de masse du n heptane. Le spectre de la figure 26 a été obtenu avec un balayage à grande vitesse (temps total de balayage : 1 seconde). Le spectre de la figure 26 correspond à un temps total de balayage de 4 minutes.

2.3 - Réglage de l'appareil pour la haute résolution

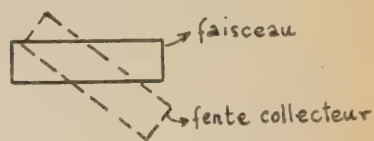
Grâce aux fentes réglables mentionnées au chapitre II, le passage en haute résolution peut s'effectuer par l'extérieur sans interrompre le fonctionnement de l'appareil.

Normalement, pour obtenir un pouvoir de résolution de 2.500 à 50 % de vallée, il suffit de fermer la fente de la source de manière à avoir $S'_e = 0,02$ mm, et de fermer la fente collectrice de manière à diminuer le signal de 75 %.

La figure n° 25 représente un profil enregistré en haute résolution.

Remarquons que pour passer en haute résolution, il est parfois nécessaire de procéder à des petits réglages de l'électroaimant.

D'autre part, lorsque la fente réglable, qui est aussi la fente de définition de la source, a été déplacée (pour besoins de nettoyage, par exemple), il se peut que son remontage ne coïncide pas avec un parallélisme parfait avec la fente collectrice. Dans ce cas là, lorsqu'on passe en haute résolution, le profil des pics met cela immédiatement en évidence.



.../...

En effet, les pics deviennent triangulaires. Un dispositif, dont est muni notre collecteur, permet une légère rotation du collecteur de manière à rétablir le parallélisme et les pics deviennent rectangulaires.

3 - SENSIBILITE

3.1 - Définition

La sensibilité d'un spectromètre de masses peut être définie de différentes manières. Nous avons adopté la définition suivante :

On admet dans la source une quantité de gaz jusqu'à une pression P_1 torr et nous mesurons au collecteur un courant I_1 ampères. On admet une deuxième quantité jusqu'à la pression P_2 et nous mesurons un courant I_2 ; la sensibilité est donnée par l'expression :

$$S = \frac{I_2 - I_1}{P_2 - P_1} \quad \text{ampère/torr.}$$

3.2 - Influence des paramètres de la source sur la sensibilité

L'intensité du faisceau et, par conséquent, la sensibilité dépendent entre d'autres facteurs de :

- a) le rendement d'ionisation de l'échantillon.
- b) le rendement d'extraction des ions de la source.

Dans une source à bombardement électronique l'ionisation dépend de l'intensité du courant d'électrons ionisants. Toutes les mesures doivent être faites à courant constant. Nous avons effectué ces mesures avec un courant de trappe de 50 μ A.

L'extraction des ions dépend de la tension du repousseur d'ions. Le graphique n° 28 donne la courbe de l'intensité avec la variation de la tension du repousseur. Les mesures sont effectuées sur le maximum de cette courbe.

3.3 - Etalonnages

3.3.1 - Ouverture de la fente réglable. L'intensité du faisceau dépend aussi de la largeur de la fente de la source. La figure 29 donne la courbe de fermeture de la fente. Il faut remarquer que, jusqu'à une ouverture de 0,15 mm, cette courbe est linéaire et les intensités sont proportionnelles à l'ouverture. Pour des largeurs de fente plus importantes on tend vers un palier; la totalité des ions extraits de la source passent à l'analyseur.

3.3.2 - Multiplicateur d'électrons. Les mesures à la collection s'effectuent après amplification du courant par un multiplicateur d'électrons. Le gain de celui-ci subit une diminution avec le vieillissement et la pollution des dynodes. Il est donc nécessaire d'effectuer un étalonnage pour connaître le gain en fonction de la HT appliquée aux dynodes. Nous utilisons pour cela les indications du moniteur, lequel intercepte 50 % du faisceau d'ions. La mesure de ce courant donne, pour une grande ouverture de la fente du collecteur, l'intensité qui arrive au convertisseur du multiplicateur.

Le graphique 30 donne le résultat d'un étalonnage effectué par notre méthode. Le gain ainsi déterminé est moindre que celui annoncé par le constructeur mais ceci peut être dû au vieillissement, comme nous l'avons signalé ci-dessus.

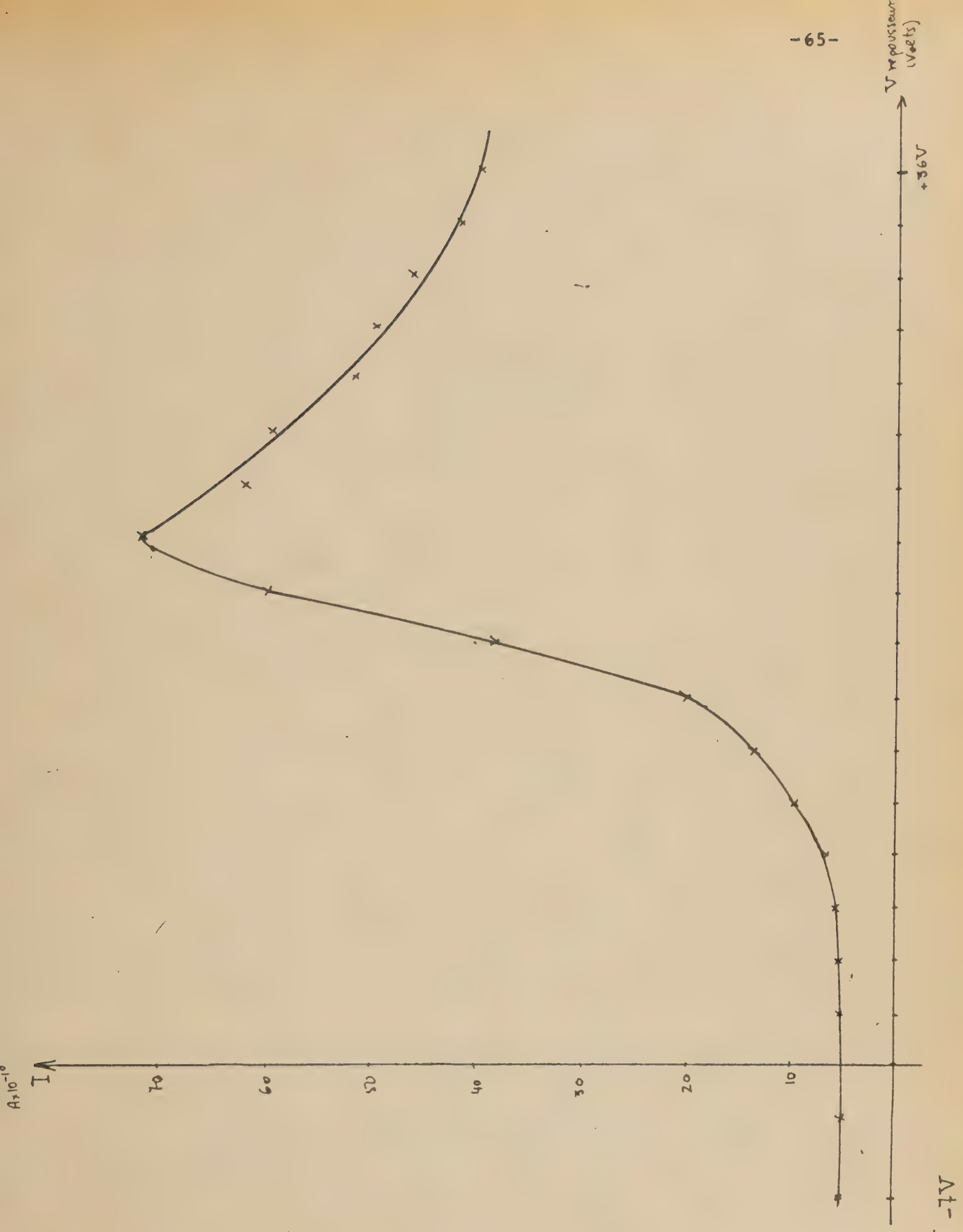
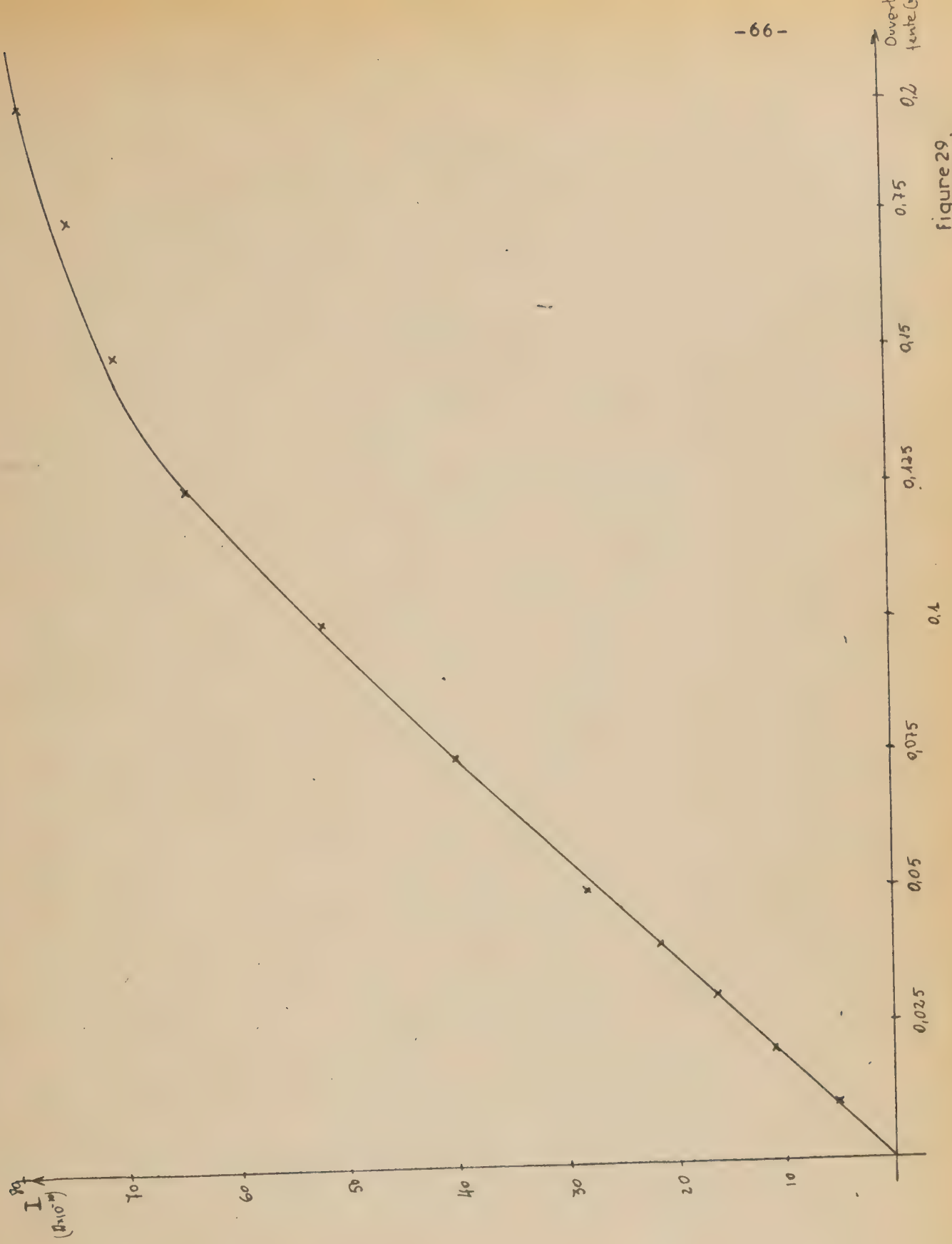


Figure 28.

Repousseur d'ions.

Courbe fermeture fente source.



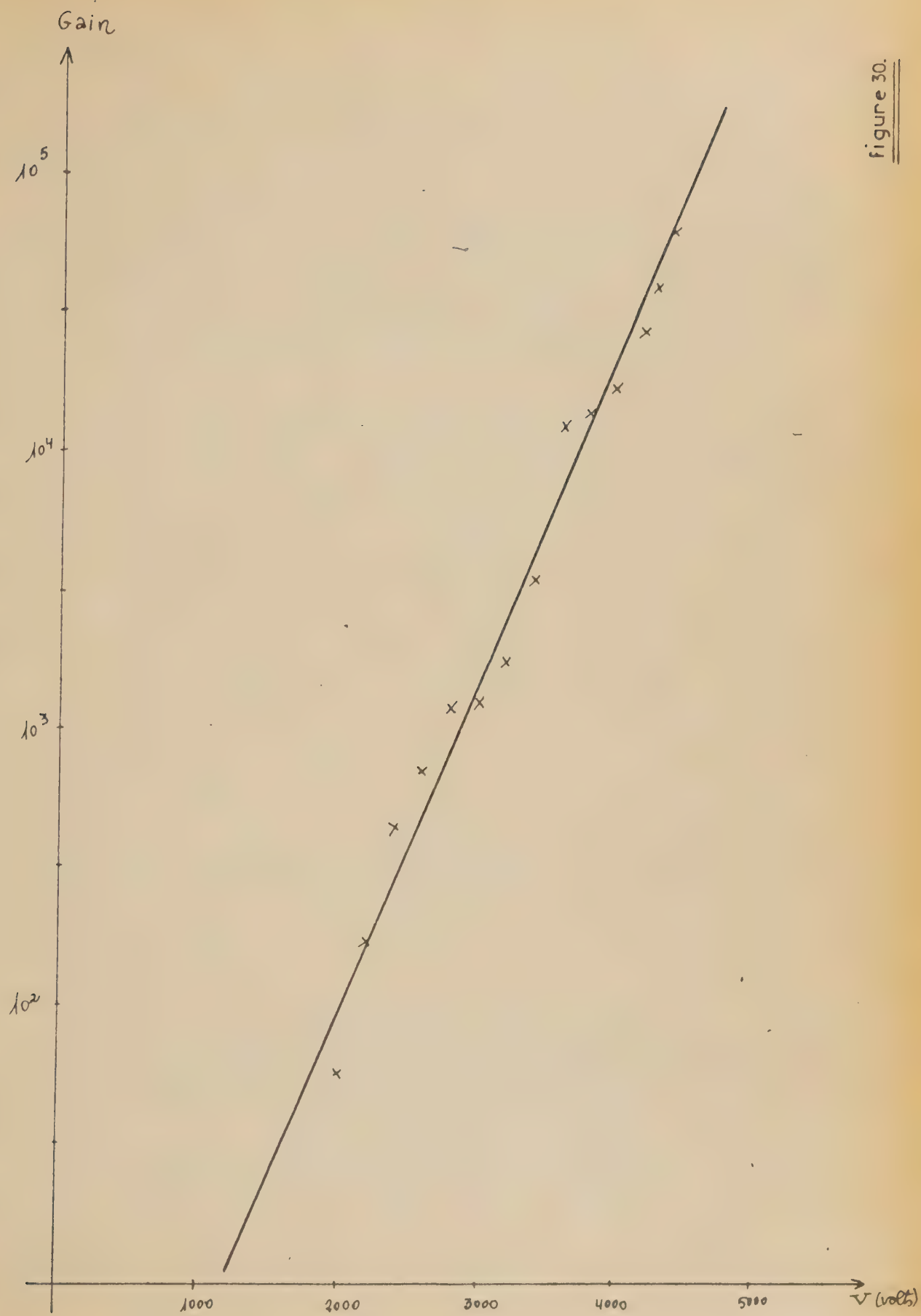


Figure 30.

3.4 - Résultats

Nous avons effectué des mesures pour le He, N, O et A.

Nous avons constaté une augmentation de la sensibilité avec la pression dans l'habitacle de la source due, vraisemblablement à une augmentation plus rapide de la vraie pression dans la chambre d'ionisation. Nous avons donc effectué nos mesures pour des différences de pression P_1 et P_2 toujours les mêmes. L'ouverture de la fente de la source est de 0,2 mm.

M	GAZ	Sensibilité A/torr	Sensibilité relative
4	He	$1,0 \times 10^{-4}$	0,36
28	N	3×10^{-4}	1
32	O	$2,4 \times 10^{-4}$	0,80
40	A	$4,6 \times 10^{-4}$	1,6

4 - POUVOIR DE RESOLUTION

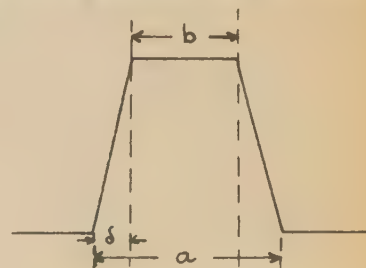
Nous avons donné au chapitre I, § 6.5, l'expression théorique du pouvoir de résolution pour un appareil à double focalisation.

4.1 - Largeur de raie

Nous avons dit que le pouvoir de résolution dépend de la largeur de raie. Du point de vue pratique la largeur de raie δ peut être mesurée sur un pic et la valeur en est donnée par l'expression :

$$\delta = S_2 \frac{a - b}{a + b}$$

où S_2 est la largeur de la fente du collecteur.



.../...

En fermant cette fente le pic devient de plus en plus fin, jusqu'à avoir au minimum la largeur 2δ .

La figure 31 donne le profil d'un pic pour une ouverture de la fente au collecteur de 0,25 mm et 0,025 pour la fente de la source.



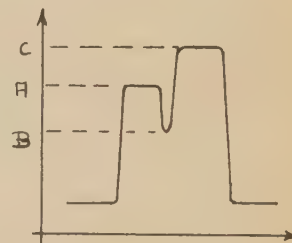
4.2 - Mesure du pouvoir de résolution

La mesure du pouvoir de résolution s'effectue de deux manières différentes selon que :

- a) la mesure porte sur deux pics largement séparés.
- b) la mesure porte sur deux pics séparés à la limite. Nous considérons que deux pics sont séparés à la limite quand la vallée formée entre eux ne dépasse pas 50 %.

Le pourcentage de la vallée est donné

$$\text{par } \frac{\frac{B}{A+C}}{2} \% = \frac{2B}{A+C}$$

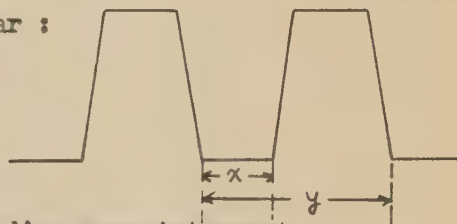


La figure 32 montre deux pics largement séparés et de masses M et M + ΔM .

figure 32

Le pouvoir de résolution est donné par :

$$R = \frac{y}{y-x} \quad \frac{M}{\Delta M}$$



La figure 33 est un exemple pratique d'un enregistrement aux masses 27-28-29.

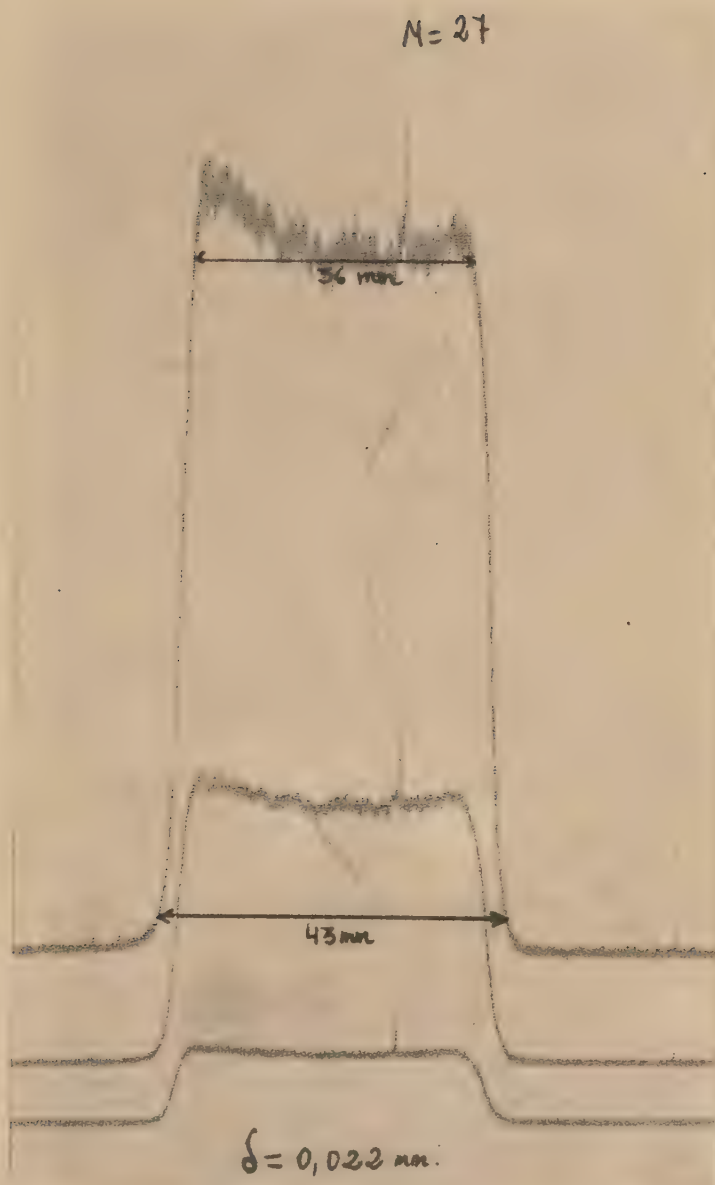


figure 31.



figure 33.

$M=28$ ← $N_2 + C_2H_4$

← C_2H_4

N_2 →



figure 34.

Dans le pic 28 il y a deux masses $N_2 - C_2H_4$ qui ne sont pas séparées parce que le spectre a été fait à bas pouvoir de résolution; mais on remarque tout de même la forme différente de ce pic qui est un doublet mal séparé. La figure 34 montre ce fait d'une manière bien plus nette.

Quand il s'agit de deux pics séparés à la limite, et connaissant le défaut de masses ΔM entre les deux pics, le pouvoir de résolution est donné par :

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

Sur les figures 35 et 36 on peut voir différents doublets pour lesquels le pouvoir de résolution est indiqué.

La figure 37 donne le triplet $CO-N_2-C_2H_4$ à la masse 28.

La figure 38 montre un balayage des masses 27, 28, 29 et 30 dans un mélange alcool-heptane (le pic N_2 correspond à l'air).

$R \approx 2500$

$\bar{a} \ 40 \%$

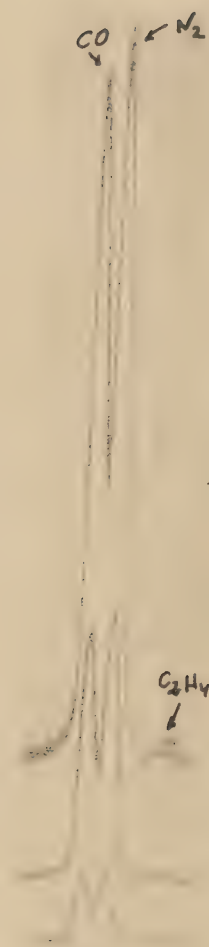
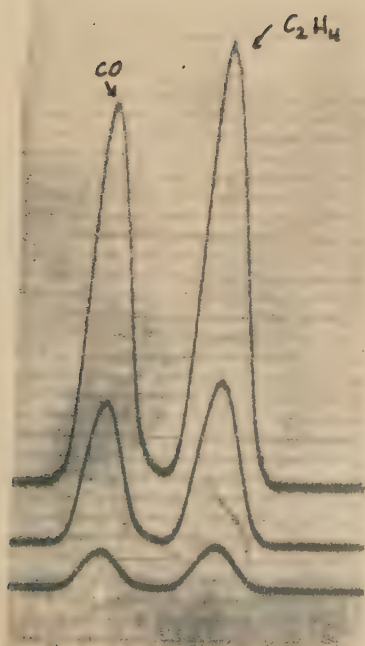


Figure 35.



$R \approx 950$

Fente source $\approx \frac{5}{100}$

Figure 36.

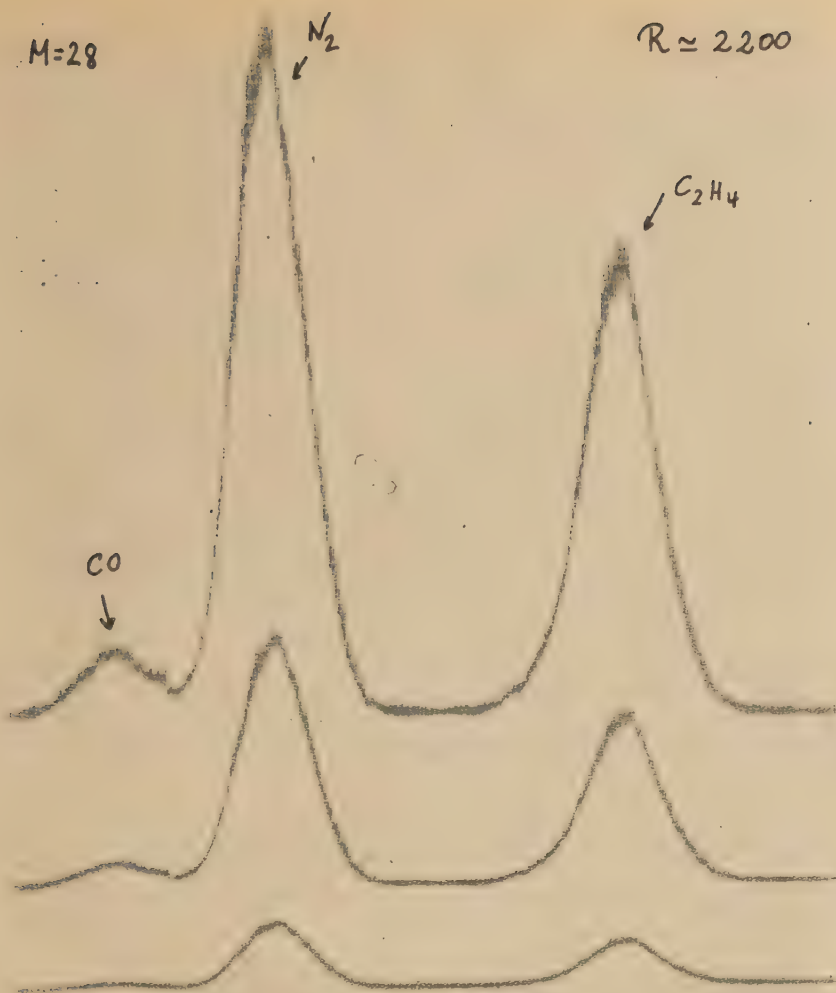


figure 37.

Fente source = $\frac{3}{100}$

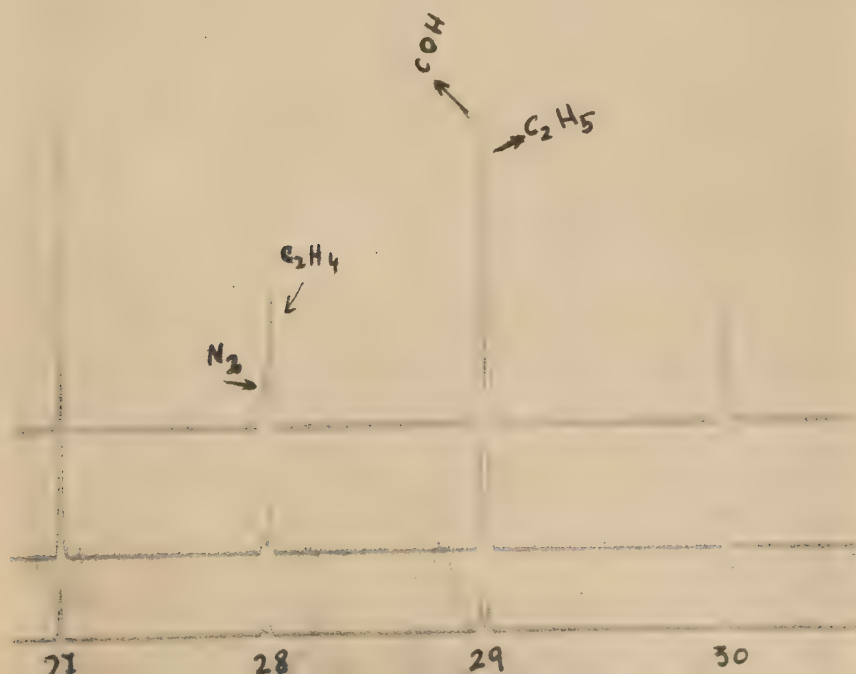


figure 38.

CHAPITRE IV

APPLICATIONS

1 - GENERALITES

Une des applications importantes de la Spectrométrie de Masse réside en l'identification de structures moléculaires.

Dans certains cas cette identification présente de grandes difficultés à cause de la complexité des spectres obtenus.

Il en est ainsi notamment dans bien des mélanges, et encore lorsqu'il s'agit de déterminer des impuretés à l'état de traces dans un corps.

Les applications choisies ci-dessous témoignent de deux qualités de notre spectromètre : d'une part sa sensibilité, de l'autre son pouvoir de résolution.

La première application met en évidence la possibilité d'identifier des composants de très faible concentration dans un mélange complexe; la conception de la source et du système d'introduction est telle que la sensibilité de l'appareil est nettement améliorée.

La deuxième application a porté sur l'étude de produits de dégazage de même masse nominale 17, mais de composition atomique différente ($\text{NH}_3\text{-OH}$), ce qui exigeait un très bon pouvoir de résolution. Notre appareil, malgré ses faibles dimensions, a permis, grâce à sa double focalisation, d'effectuer ce travail sans difficulté, comme nous allons le voir plus loin; cela n'aurait pas été possible avec un appareil à simple focalisation de dimensions nettement plus importantes.

L'appareil apparaît donc comme étant susceptible, malgré ses faibles dimensions, de remplacer utilement les gros appareils à simple focalisation.

.../...

2 - IDENTIFICATION DES COMPOSANTS D'UN MELANGE PAR COMBINAISON D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE ET D'UN SPECTROMETRE DE MASSE

2.1 - Introduction

La combinaison d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) et de notre spectromètre de masse (SM), va mettre en évidence la possibilité d'effectuer le travail d'un spectromètre de masse à simple focalisation, en ce qui concerne la sensibilité.

Le système adopté pour la capture des pics chromatographiques a été mis au point dans notre laboratoire.

2.2 - La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation des composants d'un mélange et leur détermination quantitative.

Les possibilités d'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse prévues en 1941 par MARTIN et SYNGE (34) n'ont pu être exploitées effectivement qu'une dizaine d'années plus tard, vers 1952, date d'apparition des premiers travaux (33). Depuis cette époque, elle n'a pas cessé de se développer jusqu'à devenir actuellement un auxiliaire indispensable à la plupart des laboratoires.

La figure 39 est la représentation schématique d'un chromatographe en phase gazeuse.

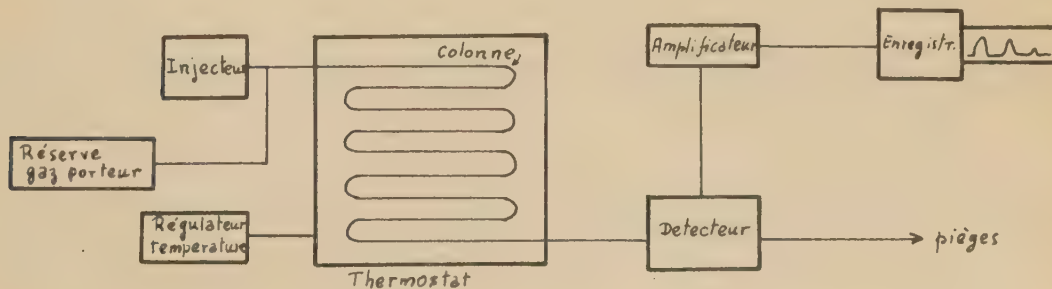


figure 39

Très sommairement un chromatographe est constitué de trois parties principales : l'injecteur, la colonne et le détecteur.

La séparation s'effectue dans la colonne. Deux mécanismes de séparation différents amènent à deux types de chromatographie en phase gazeuse.

- a) Chromatographie en phase gazeuse par adsorption ou chromatographie gaz-solide (CGS). La séparation s'effectue à cause du différent pouvoir d'adsorption d'un adsorbant (phase stationnaire) sur les composants d'un mélange.
- b) Chromatographie en phase gazeuse par partition ou chromatographie gaz-liquide (CGL). La séparation s'effectue grâce au différent degré de solubilité des composants du mélange dans la phase stationnaire constituée par un liquide déposé sur un support inactif.

La colonne est constituée par un tube (Cu, Al, verre, téflon, etc...) rempli d'une substance qui constitue la phase fixe. Dans le cas de la CGS il s'agit d'un adsorbant (charbon activé, silice, alumine, etc...). Dans la CGL c'est le support imprégné d'un liquide.

Le mélange qu'on veut séparer est entraîné dans la colonne par le gaz vecteur (en général H ou He) qui constitue la phase mobile de la colonne.

A la sortie de la colonne, les molécules des éléments séparés du mélange se distribuent suivant une courbe de Gauss, forme idéale qui dépend de plusieurs paramètres de la colonne, comme la température, la pression du gaz vecteur, etc...

La forme du pic peut aussi être affectée par l'injecteur et par la quantité de mélange injecté.

Le détecteur doit convertir l'arrivée d'une substance chimique à la sortie en un signal électrique qu'on envoie à un enregistreur.

.../...

Les systèmes de détection les plus employés sont :

- a) le détecteur à ionisation de flamme. Une flamme d'hydrogène qui brûle dans l'air produit quelques ions; le nombre de ces ions étant considérablement augmenté par la présence d'une substance organique. Ce courant d'ions est collecté par une électrode, amplifié et enregistré.

Ce système de détection est très sensible. Il est capable de détecter des quantités allant jusqu'à 3×10^{-10} g/sec. Il est destructif.

- b) Détecteur par conductibilité thermique (catharomètre). Un courant électrique parcourt une résistance placée dans le flux gazeux. Un équilibre thermique entre la perte de chaleur par rayonnement et l'apport par l'effet Joule s'établit. L'arrivée d'une substance dans le gaz vecteur altère la conductibilité thermique du milieu gazeux, il y a donc variation de la température, d'où une variation de la résistance.

Le montage s'effectue en pont de Wheatstone avec un élément de mesure et un élément de référence.

La sensibilité est plus petite que pour le type mentionné avant. Il n'est pas destructif.

Pour un exposé complet sur la question, on se rapportera aux références (35) et (36). Du point de vue pratique la référence (37) nous a été très utile.

2.3 - Le problème de l'identification des pics en chromatographie en phase gazeuse

Le détecteur d'un chromatographe donne en général un signal proportionnel à la quantité de substance qui le traverse, mais il ne fournit pas d'éléments permettant l'identification de cette substance; seul le temps de rétention pourrait caractériser un corps, mais il dépend de nombreux facteurs qui varient avec les paramètres de la colonne, parfois assez mal connus.

.../...

Le problème de l'analyse qualitative se pose donc, et se trouve particulièrement difficile s'il s'agit de déterminer un pic très faible qui correspond à une trace.

2.4 - Le problème de l'identification des composants d'un mélange en spectrométrie de masse

Le genre d'information fourni par un spectromètre de masse permet d'identifier assez facilement un corps à l'état pur. On peut utiliser des tables (38) (39) comptant une quantité considérable de composés tabulés, ce qui permet l'identification immédiate dans le cas d'un composé contenu dans ces tables.

Il est, d'autre part, assez facile en spectrométrie de masse, de se rendre compte que l'on est en présence d'un mélange; un ion moléculaire peut difficilement perdre un fragment de masse comprise entre plus de 3 et moins de 15 unités. Par exemple, un pic moléculaire de masse 131, suivi d'un autre pic à la masse 121, suggère fortement la présence d'un mélange, puisque la perte de 10 unités de masse à partir d'une molécule est impossible (40).

2.5 - Couplage d'un Spectromètre de masse avec un chromatographe en phase gazeuse

Nous sommes donc arrivés à deux conclusions principales :

- a) la chromatographie en phase gazeuse est la méthode idéale de séparation des composants d'un mélange.
- b) la spectroscopie de masse trouve son champ idéal dans l'identification des corps à l'état pur.

Ajoutons encore que n'importe quel composé organique pourvu d'une tension de vapeur suffisante pour être passée en chromatographie en phase gazeuse peut être introduit dans la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse. En outre, et si on le compare à d'autres méthodes d'identification (spectroscopie infrarouge, RMN) la spectrométrie de masse nécessite de quantités très petites de substance ($< 1 \mu\text{g}$).

On peut en conclure que l'association entre un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse sera une combinaison très adaptée à l'identification qualitative en quantitative des composants d'un mélange.

Cette combinaison peut se faire de deux façons différentes.

2.5.1 - Combinaison en direct

Le couplage en direct utilise le spectromètre de masse comme détecteur à la sortie de la colonne du chromatographe en phase gazeuse, mais on pourrait aussi bien dire que l'on utilise le chromatographe en phase gazeuse comme faisant partie du système d'introduction du spectromètre de masse. Il a été décrit par plusieurs auteurs et son principe est représenté sur la figure 40.

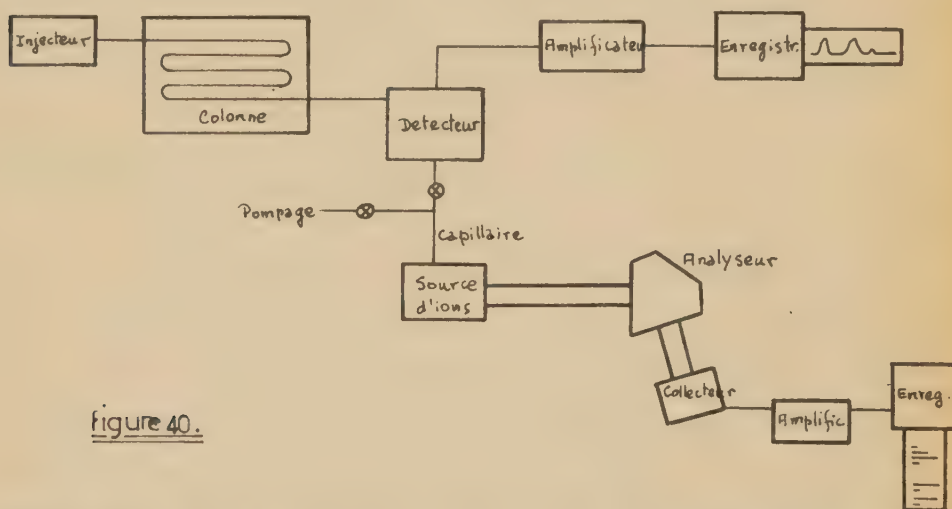


Figure 40.

GOHLKE (42) publie en 1959 un article sur le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse à temps de vol (Bendix, type 12-100, pouvoir de résolution 200).

LINDEMANN et ANNIS (43) décrivent le couplage avec un spectromètre de masse cycloïdal (CEC 21-620, pouvoir de résolution 120) et identifient les composants de la fraction 167°C d'un pétrole de Californie.

.../...

WIDMER et GAUMANN (44), en 1963 effectuent le couplage avec un spectromètre de masse à temps de vol (Bendix 12-101) et dirigent leur effort principal sur la sensibilité de l'ensemble.

La méthode de couplage en direct permet d'effectuer les analyses en un temps très court, puisqu'elle évite d'effectuer la capture des pics à la sortie du chromatographe; au cas où l'on emploie un spectromètre à temps de vol, la fréquence à laquelle on peut obtenir les spectres est très élevée (jusqu'à 20.000 spectres par seconde). Le pouvoir de résolution de ces appareils ne dépasse que très rarement, 200.

Au cas où il serait nécessaire d'une mesure de masses exacte (d'où un pouvoir de résolution élevé doit être employé), l'utilisation d'un appareil à double focalisation est indispensable, et l'extrême rapidité de balayage des spectromètres à temps de vol ne peut pas être mise à profit.

2.5.2 - Capture des pics chromatographiques

Nous avons dit que la combinaison chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse peut être très utile, sinon indispensable, dans l'analyse des composants d'un mélange. Dans le cas de certaines impuretés, la quantité à déterminer peut descendre à quelques p.p.m. ou encore p.p.b. de la substance. Dans ces conditions le couplage en direct ne fournit pas des quantités suffisantes de produit pour la spectromètre de masse et il est absolument nécessaire de procéder à un enrichissement.

En plus, dans le cas du couplage en direct, l'échantillon est dilué dans le gaz vecteur, d'où une diminution de sensibilité de l'ensemble.

.../...

Si nous procédons à la capture des pics chromatographiques plusieurs fois répétée sur le même support, nous pourrions augmenter la quantité d'échantillon à analyser.

La capture est obtenue par condensation sur un support suffisamment refroidi et pompage du gaz vecteur.

Dans le cas de traces très faibles, on doit éviter très soigneusement l'absorption du pic sur les surfaces qu'il traverse entre la sortie du chromatographe et le support où il sera capturé.

Cette méthode a aussi l'avantage de ne pas exiger l'installation en continu du chromatographe à l'entrée du spectromètre de masse.

2.6 - Identification des impuretés d'un échantillon

L'exemple ~~que nous~~ allons exposer consiste à identifier des impuretés dans un échantillon d'un hydrocarbure halogéné.

2.6.1 - Montage expérimental

Nous avons utilisé pour la séparation un chromatographe Aerograph modèle 350, à double colonne.

Les caractéristiques de travail pour le chromatographe sont :

Colonne : GESF 96 à 20 % sur silocel 27/28
longueur 3 mètres, diamètre 1/4".

Température : Isotherme 30°C.

Gaz vecteur : He, 3 litres/heure.

Filament : 200 mA.

Vitesse papier : 10"/heure.

.../...

Les fractions sont piégées sur un support refroidi à l'azote liquide représenté sur la figure 41.

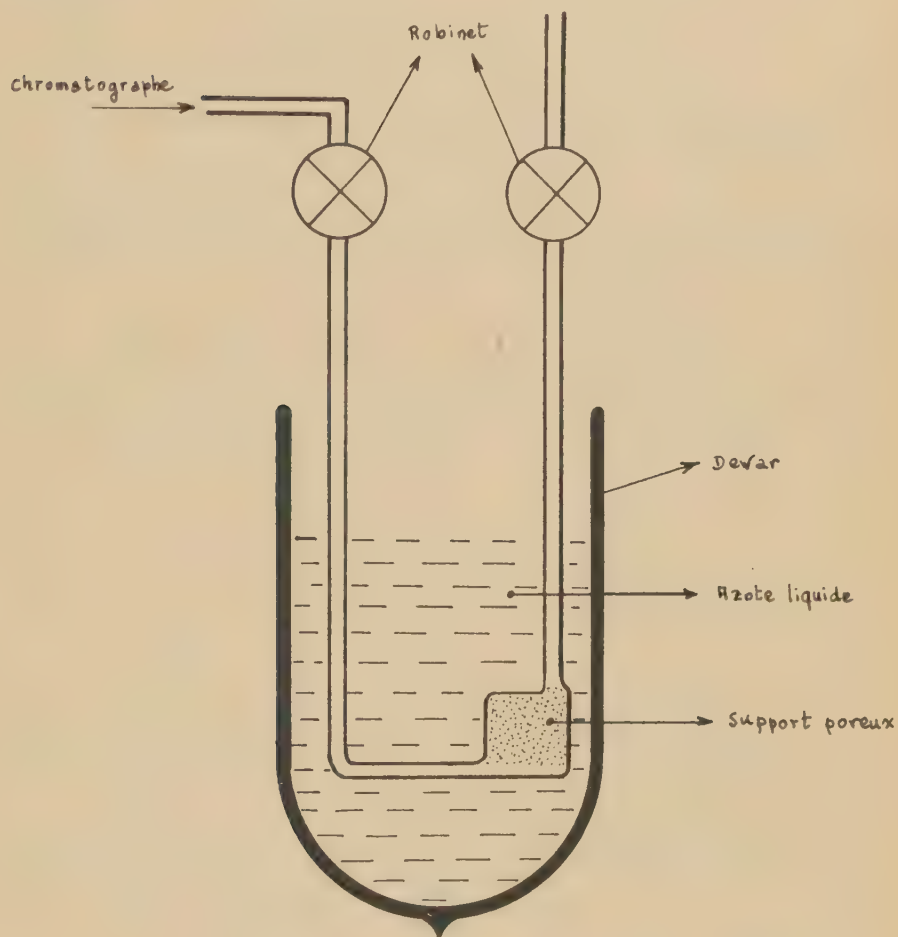


figure 41

Dès l'arrivée du pic chromatographique le piège est branché à la sortie du chromatographe en phase gazeuse. Le piège étant toujours refroidi on procède au pompage du gaz vecteur. Cette opération peut s'effectuer plusieurs fois successives sur le même support; on procède ainsi à l'enrichissement de la fraction à analyser.

L'introduction dans le spectromètre se fait par réchauffement du piège. Dans le cas qui nous occupe, on a utilisé le système décrit au Chapitre II § 1.10.

2.6.2 - Résultats

Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 41b.

Avant de procéder à l'enregistrement des spectres, nous faisons un réglage de l'appareil pour obtenir des profils corrects.

Il est intéressant de remarquer que les pics correspondants à des molécules chlorées seront facilement identifiables à cause de la relation isotopique du chlore :

Cl_{35} 75,5 %

Cl_{37} 24,5 %

Ainsi, la figure 42 donne les proportions pour un, deux et trois chlores dans une même molécule (45). Par exemple, dans la figure 43, les masses 66 et 68 correspondent à un fragment de la molécule avec un chlore; les masses 101, 103 et 105 correspondent à un fragment de la molécule avec deux chlores.

Il est aussi intéressant de remarquer la partie du spectre comprise entre les masses 120 et 150, dont le comptage est difficile sur la figure 43.

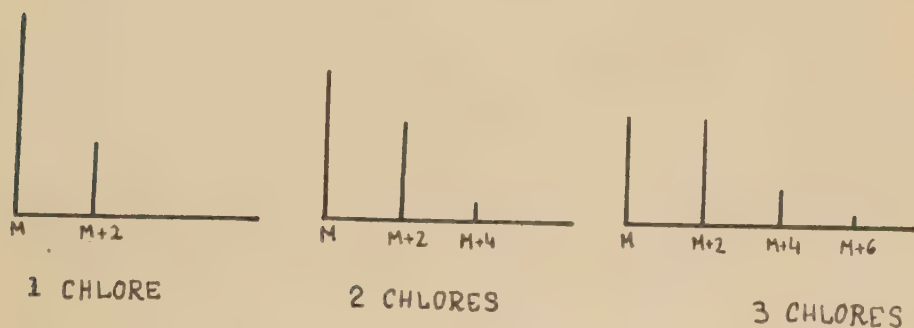
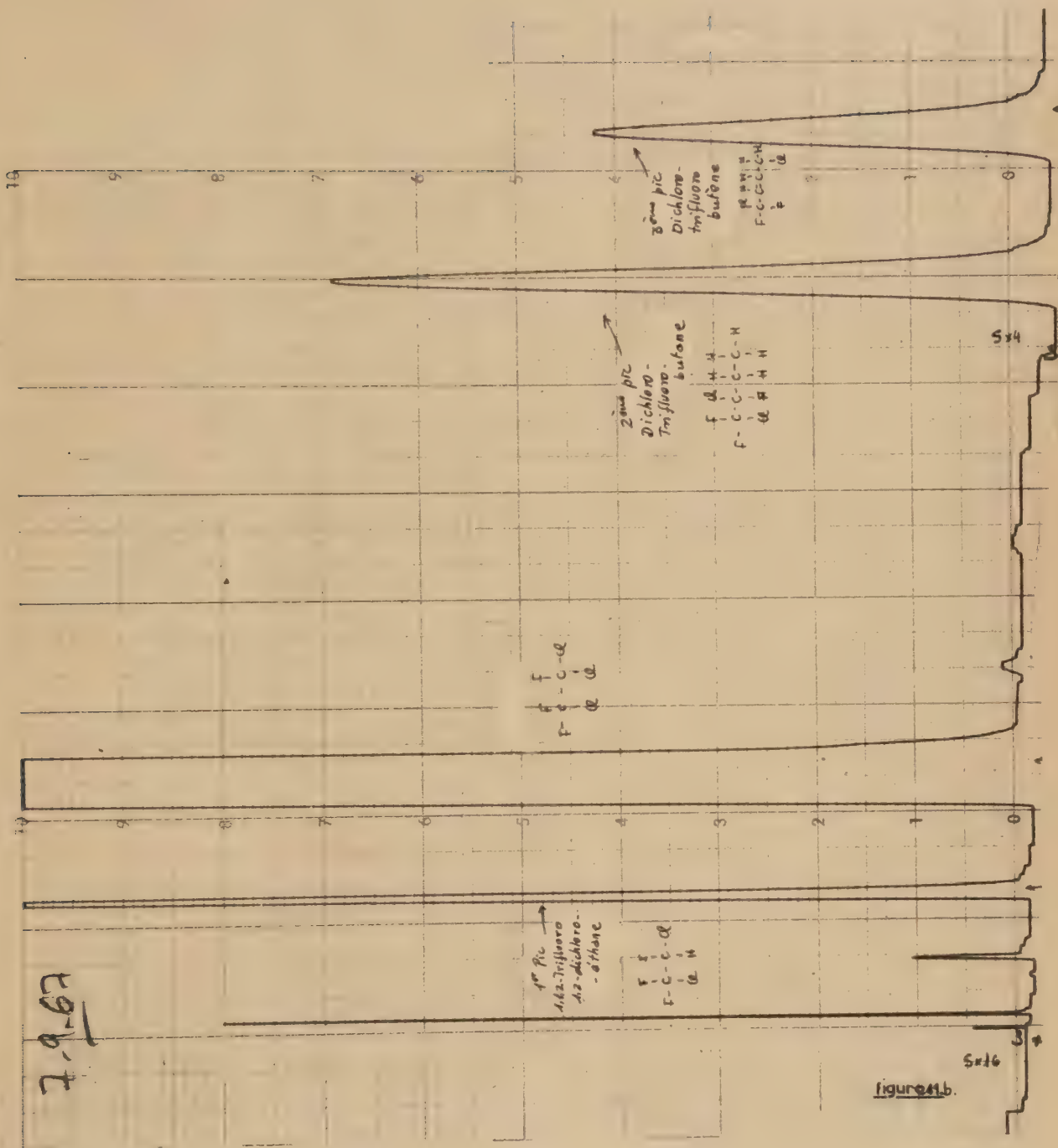


figure 42





Trichloro trifluoro éthane (figure 43).



Figure 44.

Lorsque cela arrive, nous pouvons effectuer un enregistrement partiel à vitesse plus lente et avec une valeur plus importante du gain du multiplicateur d'électrons. La figure 44 montre cette partie du spectre, où il est ainsi possible de compter les masses

Les figures 45, 46 et 47 sont, respectivement, les spectres des pics chromatographiques 1, 2 et 3.

Nous avons donné dans ces figures un exemple caractéristique de chaque pic chromatographique, mais en réalité l'étude de chacun d'eux comprend une série de spectres obtenus pour des valeurs différentes du gain du multiplicateur d'électrons, pour pouvoir effectuer correctement le comptage des masses; et pour des différentes valeurs de l'énergie des électrons ionisants, puisque au fur et à mesure que nous descendons les eV, la fragmentation de la molécule est moins importante et les pics correspondants aux masses plus hautes grandissent, jusqu'à obtenir, dans certains cas, le pic moléculaire à l'exclusion presque totale des autres fragments.

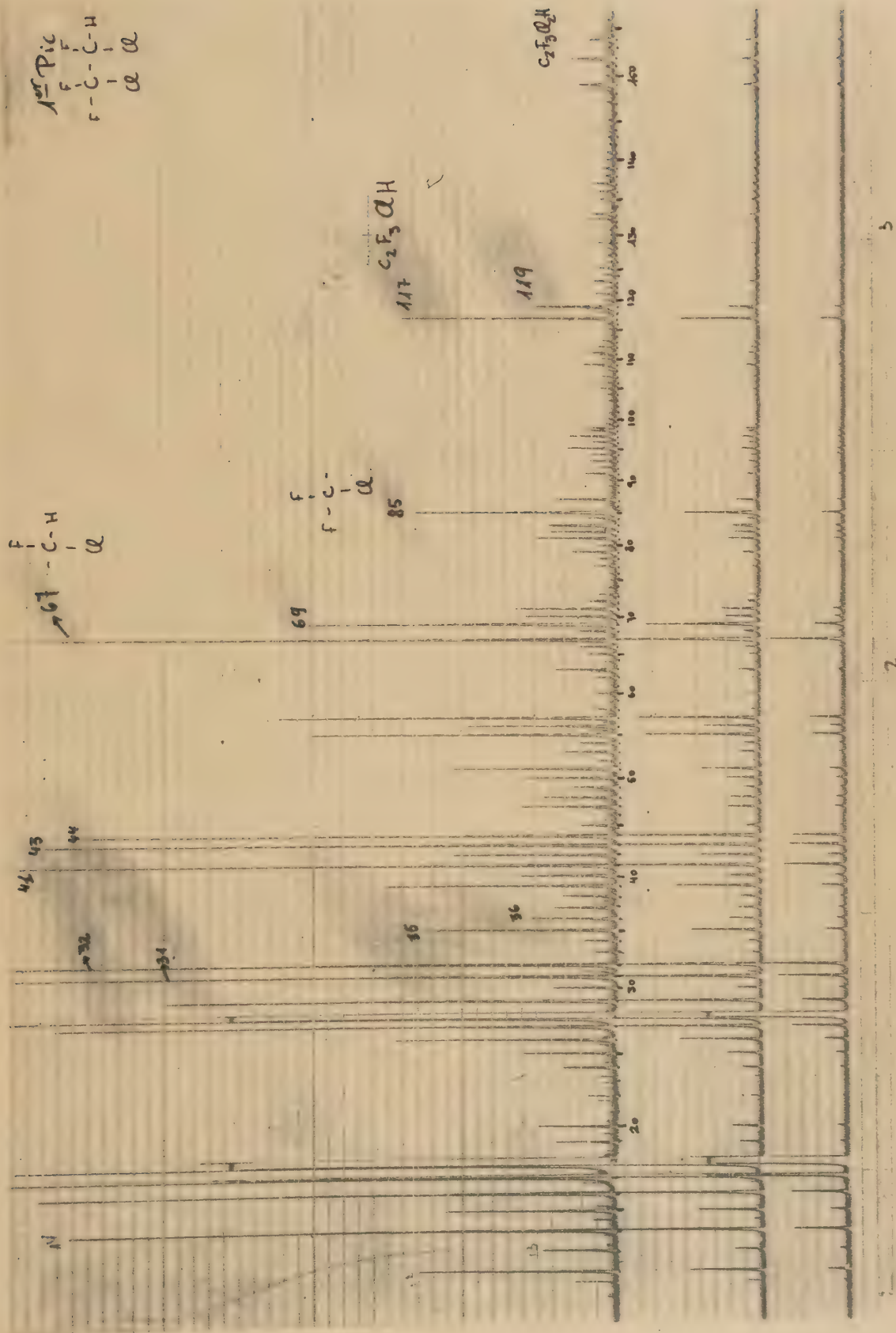
La figure 45 correspond au 1.1.2. tri-fluoro-1,2 di-chloro-éthane, de masse 152. A la masse 152, on peut voir le pic moléculaire avec une structure typique de molécule à deux chlores. Par perte d'un chlore nous passons à $M=117$, où 117 et 119 donnent la structure typique de la molécule à un chlore.

Pour l'interprétation des spectres, il faut tenir compte de la possibilité des réarrangements dans la molécule après fragmentation.

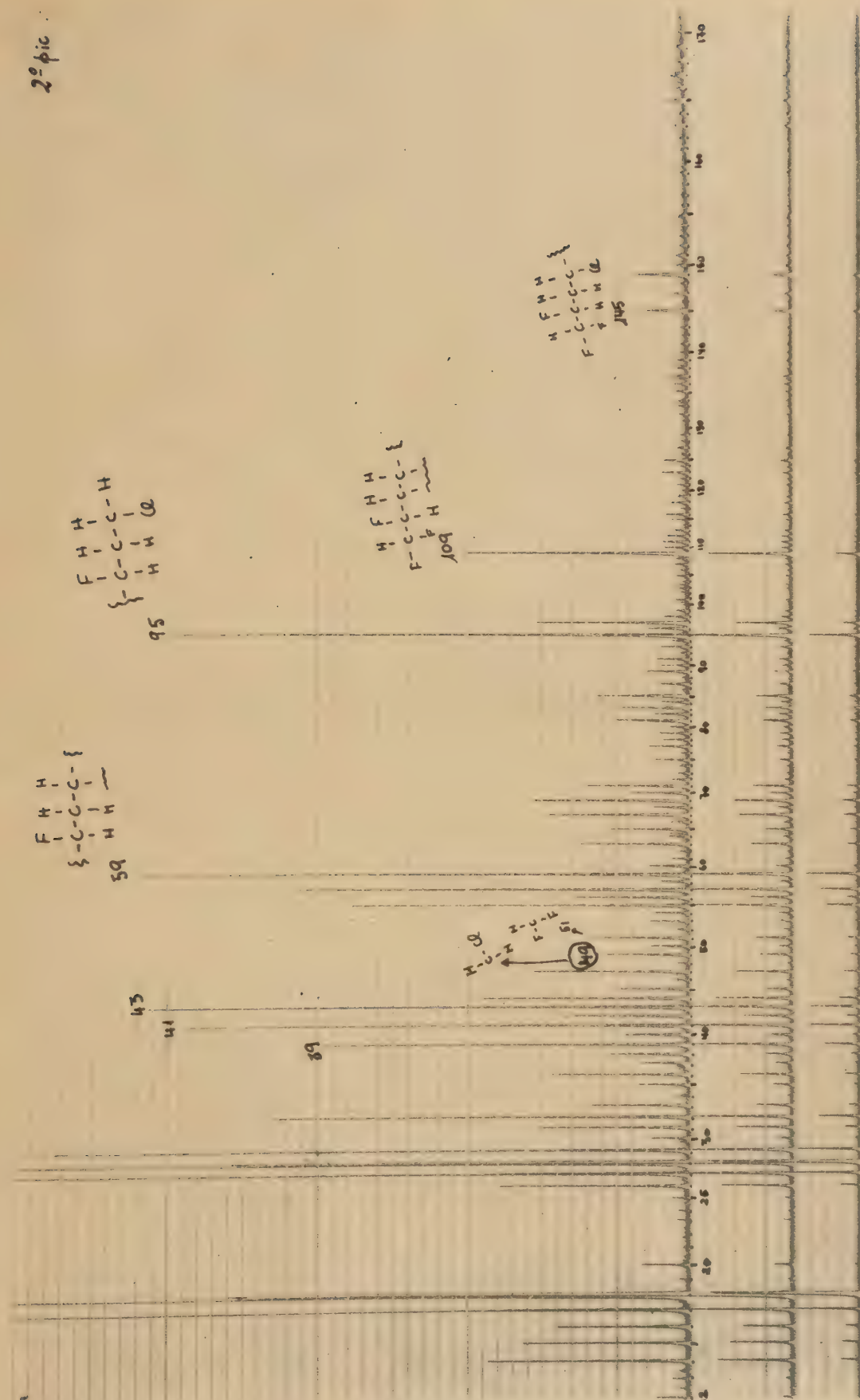
Ce composé existe dans les tables que nous avons mentionnées (40) (41).

La figure 46 correspond au trifluoro-dichloro butane, de masse 181.

.../...

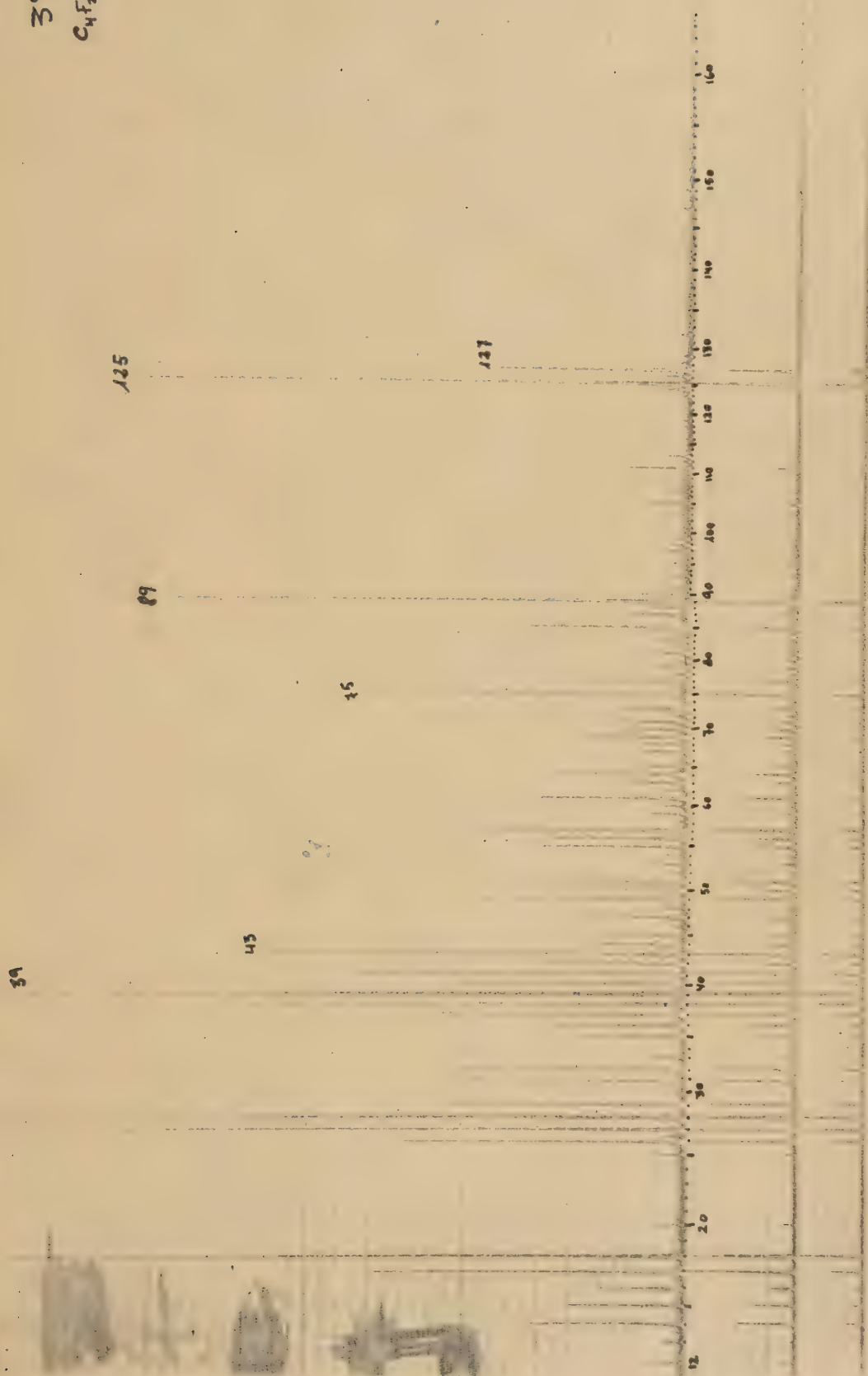


112 Trifluoro 12 dichloro éthane.



Trifluoro-dichloro butane.

3^{er} Pic
C₄F₂Cl₂H₄



Difluoro-dichloro-butène.

L'identification des fragments correspondants aux masses est assez facile, bien que ce composé ne figure pas dans les tables.

Signalons la présence dans ce spectre, comme dans les autres, d'un pic à la masse 18, dû à la présence, difficile à éviter, d'eau pendant le piégeage du pic, encore que la très petite quantité d'eau présente donne une idée de la faible quantité de produit dont nous disposons pour l'analyse.

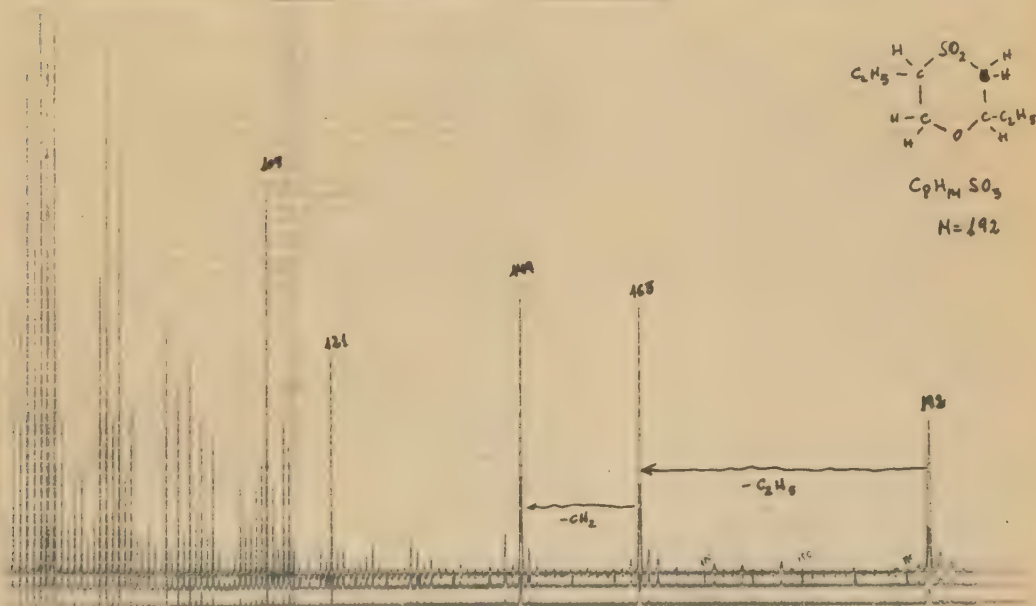
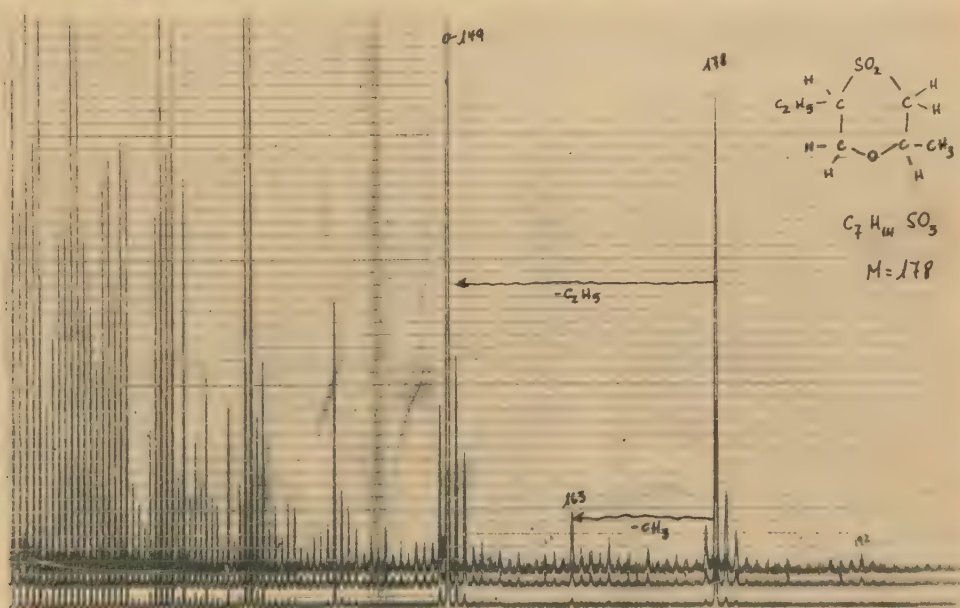
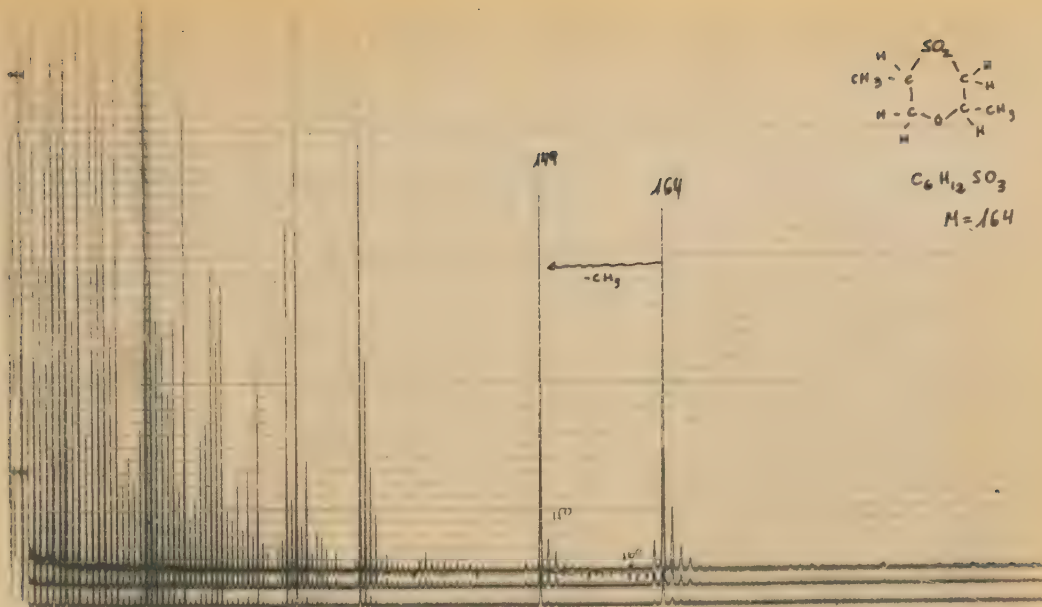
Finalement, la figure 47 s'identifie comme difluoro-dichloro butène, de masse 160.

Nous avons effectué d'autres études d'identification par couplage, et notamment nous avons utilisé un système mis au point au laboratoire, où la capture du composé à analyser s'effectue par absorption dans un petit cylindre de graphite (46).

Dans ce cas, nous effectuons l'introduction de manière directe; le graphite est mis à l'entrée de la chambre d'ionisation, avec un système de chauffage permettant de monter à 300°C.

Ce système d'introduction, décrit avec plus de détails au paragraphe suivant, nous a permis d'identifier des fractions d'un mélange de mono-sulfones cycliques différemment substitués.

Les spectres obtenus lors de cette étude ainsi que les molécules identifiées sont représentés sur la figure 48.



3 - ETUDE DES PRODUITS DU DEGAZAGE D'UN ECHANTILLON

Le problème nous a été proposé de la façon suivante :

Après avoir effectué une série de mesures à la thermobalance sur un échantillon, on a observé que, pendant le dégazage, vers 150°C, il y a une quantité importante de gaz ou vapeurs dégagés. On croit qu'il s'agit de NH_3 mais il pourrait s'agir d'un simple départ d'eau.

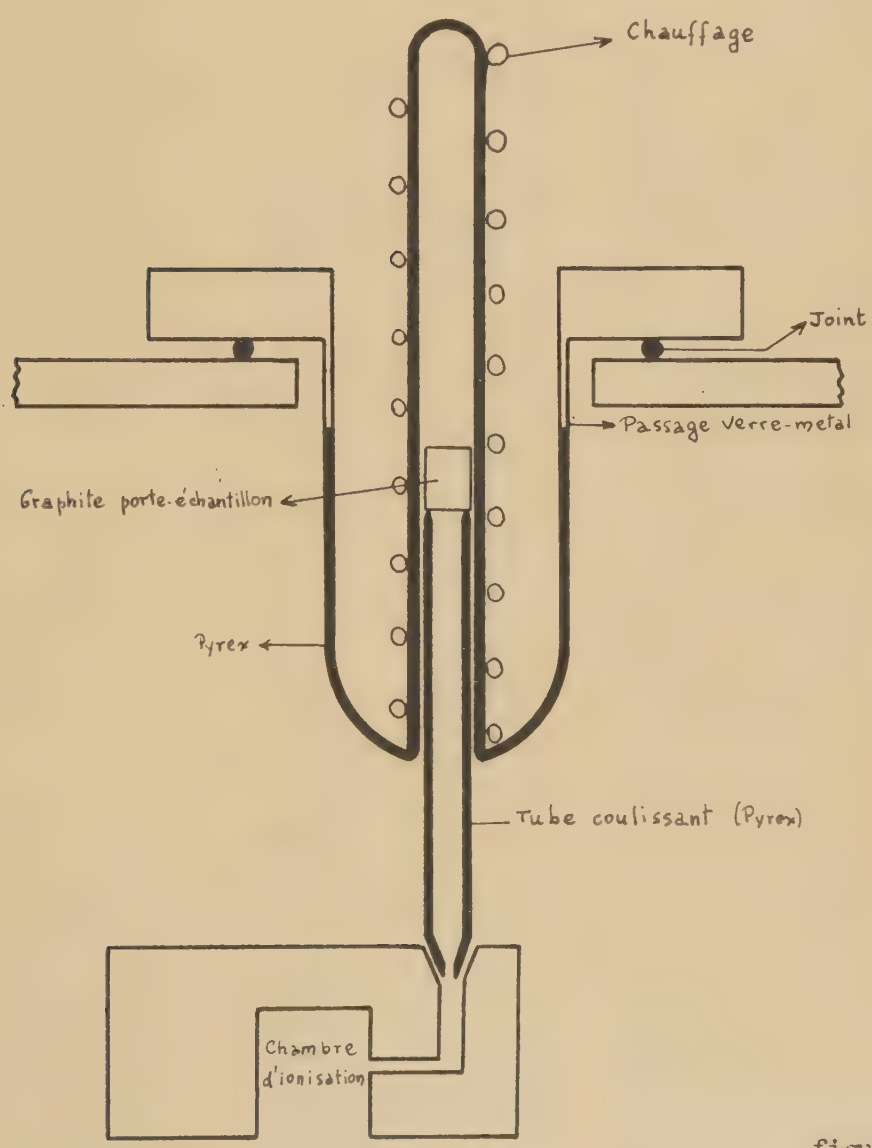
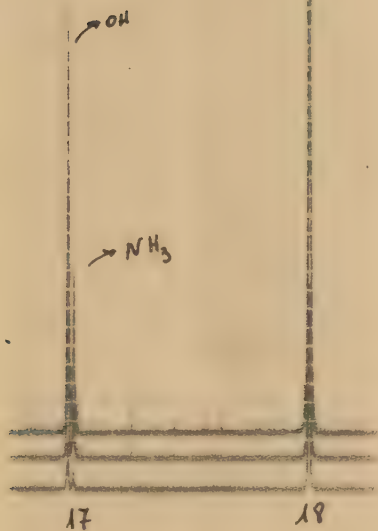
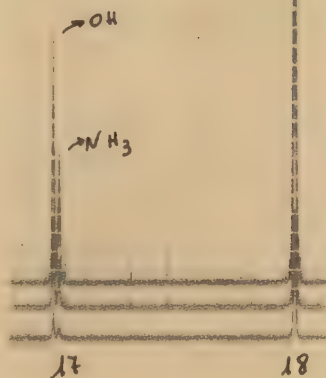


figure 49

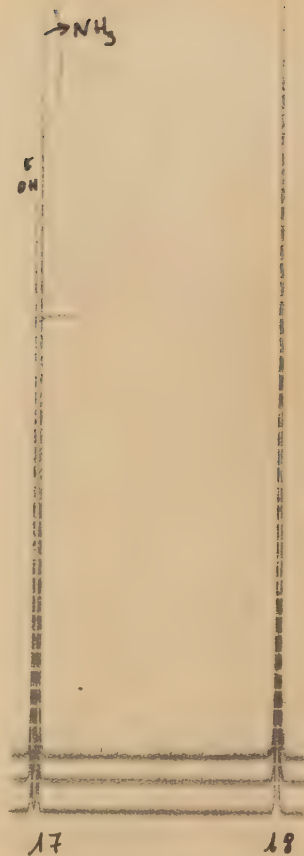
T = 50°C



T = 100°C

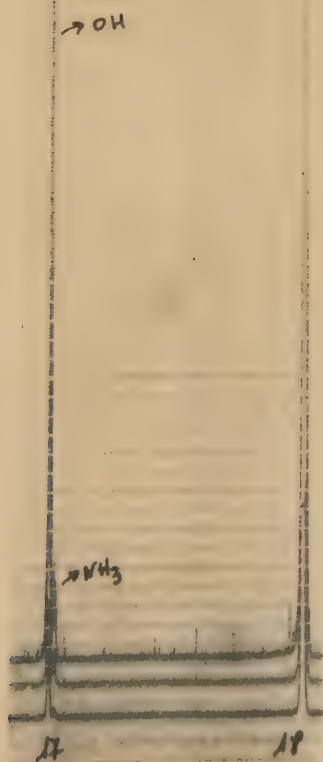


T = 150°C

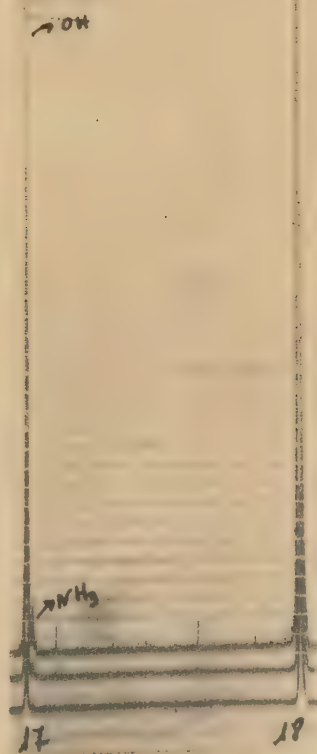


-95-

T = 200°C



T = 250°C



T = 300°C

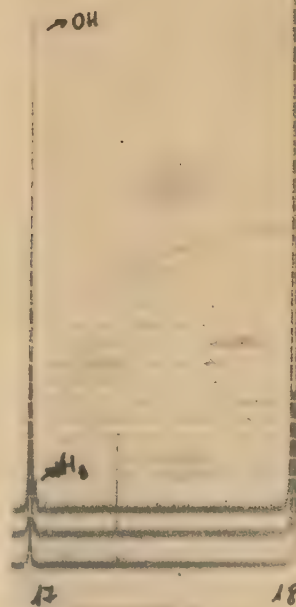


figure 48.

Pour effectuer l'analyse nous avons déposé une petite quantité d'échantillon dans un graphite et nous l'avons introduit directement dans la source avec le système décrit sur la figure 49. Nous avons pris des spectres des masses 17 et 18 tous les 50°C, depuis la température ambiante jusqu'à 300°C.

La figure 50 montre les spectres que l'on a obtenus, avec un pouvoir de résolution de 1000 environ.

A 50°C on observe, à la masse 17, le pic OH à gauche et NH_3 à droite, nous voyons donc qu'à 50°C il y a un départ plus important d'eau que de NH_3 .

A 100°C le rapport entre les deux pics a changé, mais celui correspondant à OH est toujours plus important que celui du NH_3 .

A 150°C il y a inversion, le NH_3 devient le produit principal du dégazage.

A 200°C pratiquement tout le NH_3 est disparu, de même qu'à 250°C et 300°C.

Cet exemple montre donc, brièvement, la possibilité d'utiliser l'appareil dans des problèmes qui exigent un pouvoir de résolution relativement élevé, et cela sans sacrifier d'une façon drastique la sensibilité du spectromètre. Avec un appareil conventionnel à bas pouvoir de résolution nous n'aurions pas su distinguer à la masse 17 entre le OH et le NH_3 .

C O N C L U S I O N

Nous avons construit un spectromètre de masse à double focalisation complète de deuxième ordre en un point.

L'augmentation prévue par HINTENBERGER dans ses conclusions théoriques en ce qui concerne la sensibilité et le pouvoir de résolution par rapport aux spectromètres traditionnels a été satisfaite, puisque nous pouvons obtenir un pouvoir de résolution de 2.500 avec une relative facilité, avec un rayon de courbure dans l'analyseur magnétique de 8 centimètres.

D'autre part, la disposition originale de l'appareil (source d'ions horizontale), a permis de lui adapter un système d'introduction versatile et apte à être adapté à des problèmes qui nécessitent un accès aisé à la source d'ions.

D'après les résultats obtenus, nous croyons qu'un petit spectromètre à double focalisation peut remplacer avantageusement les grands spectromètres à simple focalisation.

Nous avons effectué plusieurs études d'identification d'impuretés dans un échantillon et d'identification des composants d'un mélange par couplage en discontinu d'un chromatographe en phase gazeuse et notre spectromètre de masse.

Un système d'introduction directe, mis au point au laboratoire, qui améliore la sensibilité de l'appareil, a été utilisé.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) J.J. THOMSON Phil. Mag. 13, 561 (1907)
- (2) J.J. THOMSON : "Rays of Positive Electricity and their application to Chemical Analyses" Longmans, Green & Co - London (1913)
- (3) F.W. ASTON : Phil. Mag. 38, 707 (1919)
- (4) F.W. ASTON : Phil. Mag. 39, 611 (1920)
- (4 bis) F.W. ASTON : Proc. Roy. Soc. (London) A 115, 487 (1927)
- (4 bis 1) J.L. COSTA : Ann. Phys. 4 ; 425 (1925)
- (5) A.J. DEMPSTER : Phys. Rev. 11, 316 (1918)
- (6) K.T. BAINBRIDGE : J. Franklin Inst. , 215, 509 (1933)
- (7) A.O. NIER : Rev. Sci. Instr. 11, 212 (1940)
- (8) A.O. NIER : Rev. Sci. Instr. 18, 398 (1947)
- (9) R.L. GRAHAM, A.L. HARKNESS and H.G. THODE : J. Sci. Inst. 24, 119 (1947)
- (10) I. PELKOWITCH : Philips Res. Rept., 9, 1 (1954)
- (11) M. G. INGHAM and R.J. HAYDEN : A Handbook on Mass Spectroscopy Natl. Acad. Sci. Natl. Res. Council, 14 (1954)
- (12) H. EWALD and H. HINTENBERGER "Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie". Verlag Chemie Gmb H, Weinheim, Germany (1953)
- (13) H.E. DUCKWORTH and S.N. GHOSHALL. High Resolution Mass Spectroscopes. Mc Dowell ed. (1963)
- (14) R. HERZOG. Z. Physik, 89, 447 (1934)
- (15) N.F. BARBER. Proc. Leeds Phil. Lit. Soc. 2, 427 (1933)
- (16) W.E. STEPHENS. Phys. Rev. 45, 513 (1934)
- (17) E.G. JOHNSON and A.O. NIER. Phys. Rev. 91, 10 (1953)
- (18) Advanced in Mass Spectrometry; P. 35 (1959) Pergamon Press

- (19) H. HINTENBERGER y L.A. KONIG. Z. Naturforsch. 12a, 140 (1957)
- (20) R. HERZOG. Z. Naturforsch. 8a, 191 (1953)
- (21) H. EWALD and H. LIEBL. Z. Naturforsch, 10 a, 872 (1955)
- (22) H. EWALD, H. LIEBL and G. SAUERMAN. Advances in Mass Spectrometry. Pag.10
(1959) Pergamon Press.
- (23) M. BRUNET, C. JEANNO, C. JULLIOT y A. TARRIUS. Rapport DE/EARP/1703/236.
CEA Saclay.
- (24) W. BLEAKNEY. Phys. Rev. 34, 157 (1929)
- (25) A.O. NIER. Rev. Sci. Instr. 11, 212 (1940)
- (26) A.O. NIER. Rev. Sci. Instr. 18, 398 (1947)
- (27) G.P. BARNARD. "Modern Mass Spectrometry". The Institut of Physics, London, (1953)
- (28) F. BERTIN. Boletin de Radiactividad. Pags. 101-106, 23 (1950)
- (29) E.B. WINN and A.O. NIER. Rev. Sci. Instr. 20, 11, Nov. (1949).
- (30) A.O. NIER, W.R. ECKELMANN and R.A. LUPTON. Analytical Chem. 1358 Oct. (1962)
- (31) A.O. NIER. Rev. Sci. Instr. 11, 212, (1940)
- (32) N.D. COGGESHALL. J; Appl. Phys. 18, 855 (1955)
- (33) A.T. JAMES and A.J.P. MARTIN. J. Biochem 50, 679-90 (1952)
- (34) A.J.P. MARTIN. and R.L.M. SYNGE. J. Biochem 35, 1358-68 (1941)
- (35) KAISER. Gas Phase Chromatography, Butterworths (1963)
- (36) R.L. PECSOK. Principles and Practice of Gas Chromatography. John Wiley (1959)
- (37) J. TRANCHANT. Manuel pratique de CPG. Masson (1964)
- (38) A. CORNU et R. MASSOT. Index de Spectres de Masse. Presses Universitaires
de France.
- (39) Index of Mass Spectral Data. American Society for Testing and Materials.
Publication n° 356.
- (40) G.P. BARNARD, Modern Mass Spectrometry. The Institute of Physics. London (1953)

- (41) J. H. BEYNON. Mass Spectrometry. Elsevier.(1960)
 - (42) R.S. GOHLKE. Anal. Chemistry. 31, 535 (1959)
 - (43) L.P. LINDEMANN and J.L. ANNIS. Anal. Chemistry, 32, 1742 (1960)
 - (44) H. WIDMER and T. GAUMANN. Helv. Chim. Acta. 45 (6), 2175 (1962)
 - (45) C.A. Mc DOWELL. Mass Spectrometry. Mc Graw Hill (1963)
 - (46) M. NALBANTOGLU. Rapport interne Péchiney-Saint-Gobain (1967)
Communication au Congrès de Spectrométrie de Masse.
Berlin. Septembre (1967).
-

